Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

158. BAND, 4. HEFT

MIT 26 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. OKTOBER 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 158 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Sansoni, B., und **L. Baumgartner,** Trennung von Phosphaten durch Papierelektrophorese. V. Hochspannungspapierelektrophorese kondensierter Phosphate und Metaphosphate. Mit 16 Textabbildungen 241

Sant, B. R., Iodometric Estimation of Cerium (IV) by Arsenious Oxide . . . 252

Flaschka, H., und **A. Soliman,** Triäthylentetramin (Trien) als analytisches Reagens. I. Allgemeines, Theorie und die photometrische Titration reiner Kupferlösungen. Mit 3 Textabbildungen 254

Runge, F., J. Behrends und **A. Ernst,** Diaryl-disulfimide als Urtitersubstanzen. Mit 5 Textabbildungen 266

Maurice, M. J., Einige Beispiele der Verwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie 271

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Phil.-Theol. Hochschule, Regensburg, und
Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung München

Trennung von Phosphaten durch Papierelektrophorese

V. Hochspannungspapierelektrophorese kondensierter Phosphate und Metaphosphate*

Von
BRUNO SANSONI und LUDWIG BAUMGARTNER

Mit 16 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Februar 1957)

Verschieden hoch kondensierte Phosphate und Metaphosphate können trotz großen wissenschaftlichen und technischen Interesses nach klassischen Methoden nicht vollständig getrennt werden. Erst durch Anwendung der Papierchromatographie ist kürzlich EBEL[4a,b] sowie WESTMAN u. CROWTHER[3a,b,c,d] die Trennung gelungen. Die Methode hat sich inzwischen vielfach sehr gut bewährt[4a,b,5,8a,b,9,11,15]. Höhermolekulare Phosphate können jedoch nicht getrennt werden; ferner ist ein günstigeres Medium für empfindliche Anionen und eine Herabsetzung der bisher mindestens 14 Std dauernden Versuchszeit erwünscht. Unabhängig davon haben SANSONI u. KLEMENT Unterschiede der papierelektrophoretischen Beweglichkeit der Phosphatanionen zu Trennungen ausgenützt. Unter anderem wurden einzelne höhermolekulare kondensierte Phosphate analytisch[16] und mikropräparativ[17] untereinander getrennt. Die Versuchsbedingungen lagen mit p_H 8 oder 10 im Bereich maximaler Beständigkeit der Phosphatanionen, die Arbeitszeiten betrugen 3 und 4 Std. Die Untersuchungen erfolgten nach der Niederspannungsmethode von GRASSMANN u. HANNIG in der Apparatur „Elphor H" bei 110 Volt und der kontinuierlichen Methode der gleichen Autoren in „Elphor Va" mit 42 Auffanggläschen bei 300 Volt.

Im folgenden wird über die Anwendung der Hochspannungspapierelektrophorese bei 10000 Volt berichtet. Sie ist analytisch von den untersuchten Elektrophoresemethoden für kondensierte Phosphate vielleicht am interessantesten. Die Hochspannungspapierelektrophorese[12,20,21] ist im Zusammenhang mit biochemischen Problemen erst vereinzelt zur Trennung anorganischer Ionen, nämlich Cu^{II}/Zn^{II} [12], $Cu^{II}/Cd^{II}/Pb^{II}/Co^{II}/Fe^{II}/Fe^{III}$ [20], $ClO^-/ClO_2^-/ClO_3^-$, $ClO_3^-/BrO_3^-/JO_4^-$, verwendet worden.

* Vorläufige Mitteilung XV. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Lissabon 1956, Referatenband S. 222 (B. SANSONI).

I. bis IV. Mitteilung vgl. [16,14,17] und B. SANSONI, Angew. Chem. **67**, 327 (1955).

1. Methode

Das auf einem mit Pufferlösung getränkten Papierstreifen aufgetragene Gemisch der Phosphatanionen wandert unter dem Einfluß des angelegten elektrischen Feldes und trennt sich bei genügend unterschiedlicher Beweglichkeit in einzelne Zonen auf. Im Gegensatz zur Niederspannungsmethode stehen bei nur 20 bis etwa 80 min Arbeitszeit lange Wegstrecken bis zu 1 m für Trennungen zur Verfügung. Die bei kleinen anorganischen Ionen besonders starke Diffusion und damit Verbreiterung der wandernden Zonen wird bei der Hochspannungsmethode durch die stark verkürzte Arbeitszeit und den nur mäßig feuchten Papierstreifen wesentlich vermindert. Durch die konstanten Versuchsbedingungen sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen relativ gut reproduzierbar. Schließlich ermöglicht die kurze Versuchsdauer die Untersuchung auch instabilerer Phosphatgemische und die Anwendung der Methode zur Betriebskontrolle. — Der apparative Aufwand ist allerdings sehr hoch.

Zur Charakterisierung eines Ions bei der Papierelektrophorese genügt die Angabe seiner *absoluten* Wanderungsgeschwindigkeit nicht, da diese bei gegebenem p_H-Wert stark von der angelegten Spannung, der Papiersorte und mehr oder weniger von sonstigen schwankenden Versuchsbedingungen abhängt. Für die kontinuierliche Methode sind am Beispiel kondensierter Phosphate[17] jedoch befriedigend konstante Werte für die *relativen*, auf die Geschwindigkeit eines bei jedem Versuch mitlaufenden Ions bezogenen Wanderungsgeschwindigkeiten gefunden worden. Sie sollen in Anlehnung an die R_f-Werte der Papierchromatographie als R_e-Werte (in[17] noch R_B) bezeichnet werden. Wie insbesondere vorliegende Arbeit zeigt,h ängt der R_e-Wert eines Ions teilweise stark von der verwendeten Papierelektrophoresemethode ab. Daher sind für jede Methode gesonderte R_e-Werte notwendig, welche für die kontinuierliche durch vorangestelltes k (R_{ke}) und für die Hochspannungsmethode durch vorangestelltes h (R_{he}) gekennzeichnet werden sollen:

$$R_{he} = \frac{\text{Wanderungsgeschwindigkeit des Ions}}{\text{Wanderungsgeschwindigkeit des Bezugs-Ions}}$$

$$= \frac{\text{Laufstrecke des Ions}}{\text{Laufstrecke des Bezugs-Ions } I} = \frac{u \cdot E \cdot t}{u_I \cdot E \cdot t} = \frac{u}{u_I};$$

$$R_{ke} = \frac{\text{Tangens des Ablenkungswinkels des Ions}}{\text{Tangens des Ablenkungswinkels des Bezugs-Ions } I}$$

$$= \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha_I} = \frac{u \cdot E \cdot s_I}{u_I \cdot E \cdot s} = \frac{u \cdot s_I}{u_I \cdot s},$$ vereinfacht sich für niedermolekulare Ionen mit $s \approx s_I$ zu

$$= u/u_I \text{ (nach[17])}.$$

Hierin bedeuten R_e die relative papierelektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit nach der jeweiligen Methode, u die über die gesamte Versuchsdauer gemittelte papierelektrophoretische Ionenbeweglichkeit nach der jeweiligen Methode [$cm^2/h \cdot Volt$], E die elektrische Feldstärke [Volt/cm], t die Versuchsdauer [h], I das Bezugs-Ion, α den Ablenkungswinkel des Ions bei der kontinuierlichen Methode [Grad] und s die vertikale Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit bei der

kontinuierlichen Methode [cm/h]. — Bei der Hochspannungsmethode hängt R_{he} außerdem noch vom Feuchtigkeitsgehalt des Papierstreifens ab[13], so daß dieser zusammen mit dem p_H-Wert angegeben werden muß.

2. Experimentelles

Apparatur. Es wurde die in Abb. 1 wiedergegebene Hochspannungselektrophoresekammer[2] verwendet. Der Filtrierpapierstreifen liegt auf einer siliconisierten Glasplatte und wird mit einer ebensolchen bedeckt. Die Deckglasplatte drückt man mit Holzklammern leicht auf die Unterlage, damit der Filtrierpapierstreifen über

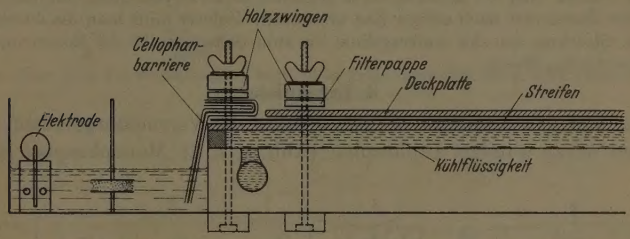


Abb. 1. Hochspannungspapierelektrophoresekammer im Längsschnitt[2]

die ganze Fläche gleichmäßig auf der Kühlplatte aufliegt. Die untere Glasplatte wird mit Kühlflüssigkeit unterspült; die Unterbindung des Puffersoges erfolgt durch Cellophanmembranen.

Pufferlösung und Reagentien. Es wird der Natriumborat-Natronlauge-Puffer für p_H 10 nach[10] hergestellt und 1 Volumteil davon mit 2 Volumteilen destilliertem Wasser verdünnt. Das Anfärbereagens erhält man nach [14] durch Vermischen von 1 Volumteil wäßriger 5%iger Perchlorsäure mit 1 Volumteil wäßriger 1%iger Ammoniummolybdatlösung und läßt es vor Gebrauch einige Tage stehen.

Die verwendeten Phosphate wurden röntgenographisch und eindimensional papierchromatographisch mit saurem (Nr. I) und alkalischem (Nr. III) Lösungsmittel nach [8a, b] auf ihre Reinheit geprüft: $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (SØRENSEN, Merck), $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (p. a. Merck), $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (Spur Diphosphat), $(NaPO_3)_3 \cdot 6H_2O$ rein, $(NaPO_3)_4 \cdot 4H_2O$ nach [1] (papierchromatographisch nicht wandernde Verunreinigung und Spur Diphosphat), Grahamsches Salz ($Na_2O/P_2O_5 = 0{,}9956$, aus As-freiem Trimetaphosphat; 2 Jahre unter Verschluß aufbewahrt) (wenig Trimeta-, Tetrameta- und wahrscheinlich Triphosphat), Kurrolsches Salz hochviskos (Albert) (wenig Monophosphat; NaCl als Lösungsvermittler zugesetzt), Bromphenolblau (Merck). Es wurden jeweils 0,01 m-Lösungen, vom Grahamschen bzw. Kurrolschen Salz 1—3%ige wäßrige Lösungen frisch bereitet, mit einem Tropfen wäßriger Bromphenolblaulösung angefärbt und aus einer 0,01 ml-Mikropipette aufgetragen.

Arbeitsvorschrift. Ein 90 cm langer und 10 cm breiter Filtrierpapierstreifen Schl. & Sch. 2043a MGL wird mit Pufferlösung getränkt und mittels einer Walzenpresse soweit von überschüssigem Puffer befreit, daß der Flüssigkeitsgehalt des Streifens 110% seines Trockengewichtes beträgt[2,20]. Dann wird er auf eine Glasplatte gelegt und die mit dem Bezugs-Ion (Bromphenolblau) vermischte Analysenlösung auf der Kathodenseite mit der Mikropipette in Form eines Querstriches aufgetragen. Die Mikropipette wird zur besseren Führung an einer auf 2 Korkscheiben aufgeklebten kleinen Glasplatte entlanggeleitet. Man verwendet durchschnittlich etwa 10—100 μg Phosphat. Der so vorbereitete Streifen wird nach

Abb. 1 in die Kammer eingelegt. Dann stellt man die Soleumlaufpumpe an und regelt den Gleichrichter auf die gewünschte Spannung (bis zu 10000 Volt, etwa 80 Volt/cm). Die Kühltemperatur richtet sich nach der Ionenstärke des Puffers und der Feldstärke, im allgemeinen wird sie ungefähr —5° C betragen. Bei tieferen Temperaturen friert der Streifen ein und taut nur langsam wieder auf, bei zu hoher Temperatur erwärmt er sich zu stark und brennt schließlich durch. Nach Beendigung des Versuches wird der Streifen aus der Kammer genommen, getrocknet, mit Anfärbereagens besprüht und im Trockenschrank vorsichtig entwickelt. Die einzelnen Zonen werden unter UV-Licht mit Bleistift markiert und zusätzlich nach[14] durch Sonnen- oder UV-Licht sichtbar gemacht. Es ist zu beachten, daß manchmal einzelne Zonen erst nach einiger Zeit erscheinen. Zuletzt mißt man die durchwanderten Strecken von der Auftragslinie bis zum Schwerpunkt der Zonen und berechnet die R_{he}-Werte.

3. Ergebnisse

Die Abb. 2—11 enthalten eine Auswahl der Versuchsergebnisse. Auffallend wenig wandert Diphosphat (Abb. 4, 7, 8). Monophosphat bildet

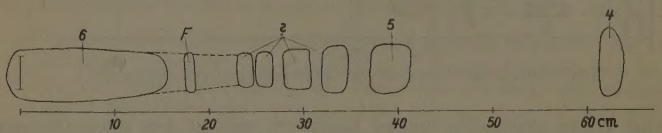


Abb. 2. 600 μg Grahamsches Salz, 70 min

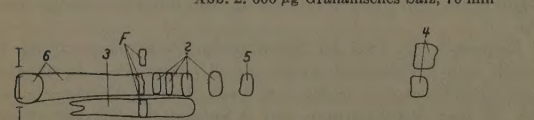


Abb. 3. Oben 15 μg Trimetaphosphat, Mitte 100 μg Grahamsches Salz, unten 25 μg Triphosphat 53 min

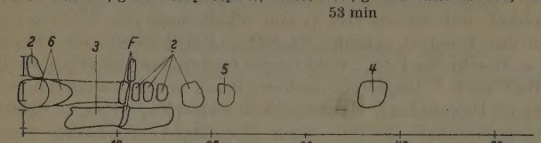


Abb. 4. Oben 25 μg Diphosphat, mitten 100 μg Grahamsches Salz, unten 25 μg Triphosphat, 45 min

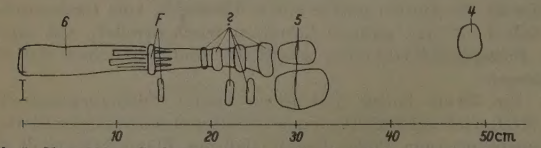


Abb. 5. Oben 300 μg Grahamsches Salz, unten 70 μg Tetrametaphosphat, 4000 V, 4 Milliamp, 80 min

Abb. 2—11. Trennungen verschiedener Phosphatanionen. Wenn nicht anders angegeben, sind die Versuchsbedingungen: 10000 V, 8—10 Milliamp, Borat/NaOH-Puffer p_H 10 (nach [10]), Feuchtigkeit der Papierstreifen 110% des Trockengewichtes. Bezeichnung der einzelnen Fraktionen: *1* Monophosphat, *2* Diphosphat, *3* Triphosphat, *4* Trimetaphosphat, *5* Tetrametaphosphat, *6* Grahamsches Salz (höhermolekulare Hauptkomponente), *7* Kurrolsches Salz hochviscos (höhermolekulare Hauptkomponente), *F* Farbstoff Bromphenolblau als Bezugsion

ein schwaches und stark diffuses Band, das von der Auftragstelle an sehr langgezogen ist (Abb. 7). Das höhermolekulare Grahamsche und das ebenfalls höhermolekulare Kurrolsche Salz ergeben von der Startlinie an ein langgezogenes kräftiges Band, das besonders bei dem ersten häufig ohne scharfen Übergang ausläuft (Abb. 2, 3, 4, 5, 10, 11).

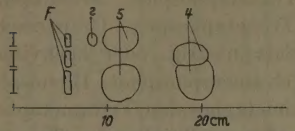


Abb. 6. Oben 10 μg Tetrametaphosphat, Mitte 15 μg Trimetaphosphat, unten 15 μg Trimeta-/10 μg Tetrametaphosphat, 27 min

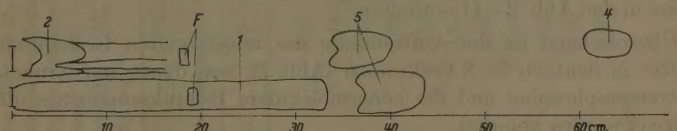


Abb. 7. Oben 45 μg Di-/45 μg Trimeta-/30 μg Tetrametaphosphat, unten 45 Mono-/45 μg Tetrametaphosphat, 75 min

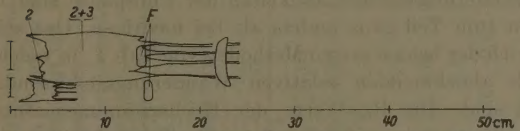


Abb. 8. Oben 25 μg Di-/40 μg Triphosphat, unten 25 μg Diphosphat, 80 min, 8000V, 7 Milliamp.

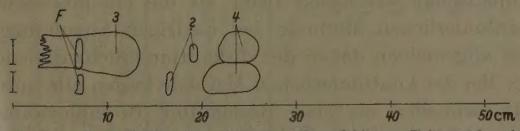


Abb. 9. Oben 40 μg Triphosphat (Lösung 1 Tag alt)/20 μg Trimetaphosphat, unten 30 μg Trimetaphosphat, 45 min, 8000 V, 6 Milliamp.

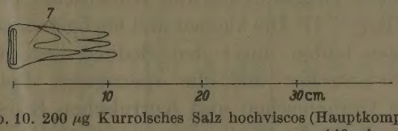


Abb. 10. 200 μg Kurrolsches Salz hochviscos (Hauptkomponente) + Lösungsvermittler NaCl p. a., 140 min

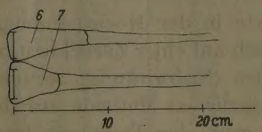


Abb. 11. Oben 100 μg Grahamsches Salz (Hauptkomponente), unten 100 μg Kurrolsches Salz hochviscos (Hauptkomponente) + Lösungsvermittler NaCl p. a., 120 min

Folgende Trennungen sind vollständig: Monophosphat/Trimetaphosphat, Monophosphat/Tetrametaphosphat, Diphosphat/Triphosphat, Diphosphat/Trimetaphosphat, Diphosphat/Tetrametaphosphat, Triphosphat/Grahamsches Salz (stets Hauptkomponente), Triphosphat/Kurrolsches Salz niedrigviscos (stets Hauptkomponente), Triphosphat/Kurrolsches Salz hochviscos, Triphosphat/Trimetaphosphat, Triphosphat/Tetrametaphosphat, Grahamsches Salz/Trimetaphosphat, Grahamsches Salz/Tetrametaphosphat, Kurrolsches Salz niedrig- oder hochviscos/Tetrametaphosphat, Trimetaphosphat/Tetrametaphosphat. Diphosphat oder Grahamsches Salz/Triphosphat/Trimetaphosphat/Tetrametaphosphat, Kurrolsches Salz niedrig- oder hochviscos/Triphosphat/Trimetaphosphat/Tetrametaphosphat. Das Ergebnis dieser Trennungen ist teilweise in den Abb. 2—11 enthalten.

Überraschend ist die Auftrennung des ungereinigten Grahamschen Salzes in deutlich 7—8 Fraktionen (Abb. 2), von denen nur Trimeta-, Tetrametaphosphat und die höhermolekulare Hauptkomponente identifiziert werden konnten.

4. Diskussion

Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Phosphate sind bei hohen Spannungen zum Teil ganz anders als bei niedrigen. Das zeigt deutlich ein Vergleich der beiden ersten Methoden von Tab. 1, in welcher die Anionen nach abnehmenden relativen Wanderungsgeschwindigkeiten angeordnet sind. Die R_{he}-Werte der Hochspannungsmethode liegen für Trimetaphosphat wesentlich höher, für Tetrametaphosphat fast gleich, für Diphosphat wesentlich tiefer als die entsprechenden R_{ke}-Werte der kontinuierlichen Methode bei niedrigen Spannungen; letztere gleichen im allgemeinen denen der diskontinuierlichen Niederspannungsmethode. Bei der kontinuierlichen Methode laufen alle untersuchten Phosphate schneller als das Bezugs-Ion Bromphenolblau ($R_{ke} > 1$), bei der Hochspannungsmethode wandern dagegen Tri-, Mono-, Diphosphat und besonders Grahamsches und Kurrolsches Salz zum Teil erheblich langsamer ($R_{he} < 1$). Die kleinen und hochgeladenen Anionen des Trimetaphosphates laufen unter den Bedingungen der Hochspannungsmethode relativ rascher und die sperrigeren Polyphosphatketten, besonders des Grahamschen und Kurrolschen Salzes, werden relativ stärker gebremst als bei der Niederspannungsmethode.

Die Bremsung der höheren Polyphosphate in der Hochspannungselektrophorese kann auf Adsorption, aber auch auf einer Zurückhaltung durch das Maschenwerk der Cellulosefibrillen (Siebwirkung) beruhen. Beide Effekte werden sich bei der kontinuierlichen Methode auf den Ablenkungswinkel nicht auswirken, da sie sowohl den Transport durch das Flüssigkeitsmedium als auch den elektrischen Transport um den

Tabelle 1. *Relative Wanderungsgeschwindigkeiten (R_e bzw. R_f-Werte) von Phosphaten.* R_e = relative papierelektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit, (a) auf Bromphenolblau, (b) auf Trimetaphosphat bezogen. R_f und P_k = relative papierchromatographische Wanderungsgeschwindigkeit, (c) auf die Lösungsmittelfront, (d) auf das am schnellsten wandernde Phosphation, Mono- bzw. Trimetaphosphat, bezogen. Die mittleren Abweichungen vom Mittelwert des R_{ke}(a)-Wertes der kontinuierlichen Niederspannungsmethode betragen für die Ionen in untenstehender Reihenfolge (in Klammern Anzahl gemessener Werte): ± 4% (21 Werte), ± 3% (8), ± 8% (4), ± 3% (7), ± 5% (14), ± 5% (20), ± 2% (2), — für R_{he} (a) der Hochspannungsmethode: ± 4% (10), ± 4% (12), ± 5% (6), ± 9% (7), ± 9% (7), ± 9% (6), —, —, ± 33% (4), —, —.

Papierelektrophorese						Papierchromatographie [8a,b]					
Niederspannungsmethode kontinuierlich[17]; pH 10; 8 Volt/cm			Hochspannungsmethode pH 10; 80 Volt/cm; Feuchtigkeitsgehalt 110%			saures Lösungsmittel I			alkalisches Lösungsmittel III		
Anion	R_{ke} (a)	R_{ke} (b)	Anion	R_{he} (a)	R_{he} (b)	Anion	R_f (c)	P_k (d)	Anion	R_f (c)	P_k (d)
Trimeta-	2,37	1,00	Trimeta-	3,45	1,00	Mono-	0,69	1,00	Trimeta-	0,53	1,00
Tetrameta-	2,04	0,86	Tetrameta-	2,08	0,60	Di-	0,44	0,64	Tetrameta-	0,40	0,75
Di-	1,93	0,82	I. ?	1,77	0,51	Tri-	0,29	0,42	Mono-	0,33	0,63
Mono-	1,87	0,79	II. ?	1,51	0,45	Trimeta-	0,20	0,29	Di-	0,24	0,45
Tri-	1,68	0,71	III. ?	1,35	0,39	Tetra-	0,17	0,25	Tri-	0,24	0,45
GRAHAM	1,47	0,62	IV. ?	1,21	0,35	Penta-	0,11	0,16	Tetra-	(0,20)	(0,38)
KURROL hochviscos	1,39	0,59	Tri-	0,5—1,5	0,1—0,4	Tetrameta-	0,08	0,12	GRAHAM	0,00	0,00
						Hexa-	0,07	0,10	KURROL hochviscos	0,00	0,00
KURROL höchstviscos	1,26	0,53	Mono-	0,0—1,8	0,0—0,5	Hepta-	0,04	0,06			
						GRAHAM	0,00	0,00			
			Di-	0,18	0,07	KURROL hochviscos	0,00	0,00			
			GRAHAM	0,0—0,6	0,0—0,2						
			KURROL hochviscos	0,0—0,3	0,0—0,1						

gleichen Anteil herabsetzen[6,19]. Bei der diskontinuierlichen Hochspannungselektrophorese dagegen wirken sich diese Effekte voll aus, nament-

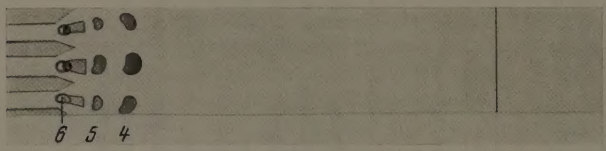


Abb. 12. Papierchromatographie [8a,b], saures Lösungsmittel

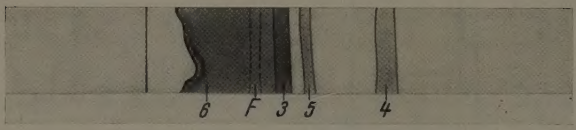


Abb. 13. Niederspannungselektrophorese[16], 110 V

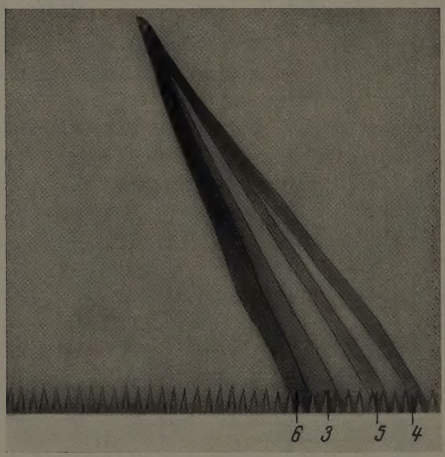


Abb. 14. Kontinuierliche Papierelektrophorese[17], 300 V

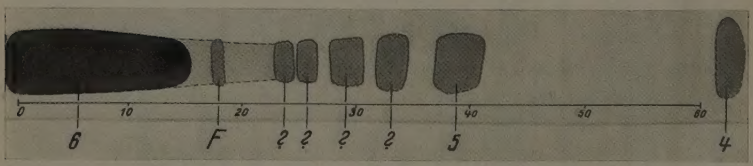


Abb. 15. Hochspannungspapierelektrophorese, 10000 V

Abb. 12—15. Auftrennung des ungereinigten Grahamschen Salzes

lich auch wegen der Verringerung der Feuchtigkeit des Streifens, durch die der zur Wanderung zur Verfügung stehende Querschnitt an freier Flüssigkeit herabgesetzt wird.

Dieses Verhalten der höhermolekularen Phosphatketten findet eine Parallele bei den hochmolekularen Proteinen[7].

An Hand der Abb. 12—15 kann die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Papierelektrophorese- und Papierchromatographiemethoden verglichen werden, Tab. 2 enthält die zugehörenden Daten. Wie hieraus ersichtlich, ist die Hochspannungspapierelektrophorese in solchen Fällen an Trennwirkung der bewährten und auch bei Vielstoffgemischen zuverlässigen Papierchromatographie stark überlegen. Zur Trennung von Mono-, Di-, Triphosphat ist die Hochspannungselektrophorese bei p_H 10 allerdings wenig geeignet. Wenn Zeit vorhanden ist, wird man zweckmäßigerweise zur Kontrolle zusätzlich ein Chromatogramm anfertigen und beide Methoden nebeneinander zu Rate ziehen.

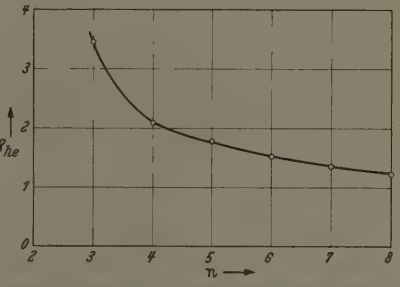


Abb. 16. R_{he}-Werte der unbekannten Fraktionen des ungereinigten Grahamschen Salzes. Abszisse: Kondensationsgrad der vermuteten ringförmigen Metaphosphate. Ordinate: Relative Wanderungsgeschwindigkeit R_{he}

Die höhermolekulare Hauptkomponente des ungereinigten Grahamschen Salzes wird in 70 min zu einem etwa 16 cm langen kontinuierlichen Band auseinandergezogen (Abb. 15). Bei der Papierchromatographie bleibt sie als Punkt an der Auftragsstelle zurück. Es ist möglich, daß bei der Hochspannungspapierelektrophorese eine gewisse Trennung der höheren Polyphosphatketten nach kontinuierlich abnehmender Kettenlänge erfolgt. Indirekt gibt Abb. 11 einen Hinweis, in welchem die

Tabelle 2. *Daten zu den Abb. 12—15*

Methode	Trennstrecke* cm	Fraktionen	Laufzeit Std	Wanderungsgeschwindigkeit cm/Std
Papierchromatographie				
saures Lösungsmittel	5	4	14	0,35
alkal. Lösungsmittel	20	4	14	1,4
Papierelektrophorese				
eindimensional	10	3—4	3	3,3
kontinuierlich	37	4	4	9,3
Hochspannung	55	7—8	1	55

* Entfernung: Auftragsort — schnellste Fraktion.

längeren Ketten des hochviscosen Kurrolschen Salzes ein etwas kürzeres Band als die des niedrigermolekularen Grahamschen Salzes ergeben. — Besonders interessant sind die auf Trimeta- und Tetrametaphosphat folgenden unbekannten Fraktionen, die gering, aber deutlich getrennt und reproduzierbar sind. Sie sind mit den übrigen 3 Methoden (Abb. 12, 13, 14) nicht gefunden worden. In ihrem Bereich liegt zwar das papierchromatographisch in geringer Menge nachgewiesene Triphosphat, vermutlich jedoch nur als Untergrundfärbung. Wahrscheinlich handelt es sich um die lange gesuchten höheren ringförmigen Metaphosphate von Penta- bis Oktametaphosphat. Herr Dr. Ebel macht uns freundlicherweise auf eine kürzlich erschienene Notiz von van Wazer u. Karl-Kroupa[18] aufmerksam, die erstmals über die Entdeckung geringer Mengen von ringförmigem Penta- und Hexa-, vielleicht auch Hepta- und Oktametaphosphat in einer größeren Einwaage hydrolysierten Grahamschen Salzes berichtet. Die von uns gefundenen, in kleinen Abständen auf Trimeta- und Tetrametaphosphat folgenden Fraktionen wären dadurch gut verständlich (Abb. 16). In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß 2 ähnliche unbekannte Fraktionen, deren R_{he}-Werte etwa den beiden schnellsten unbekannten Fraktionen des Grahamschen Salzes, also vielleicht Penta- und Hexametaphosphatringen entsprechen, als Verunreinigung unseres Natriumtetrametaphosphates gefunden wurden (Abb. 5, S. 244). Dieses war, etwas modifiziert nach Andress, Gehring u. Fischer[1] über Kupfertetrametaphosphat dargestellt worden; die in d er wäßrigen Natriumsalzlösung bei p_H 6 mit Silbernitrat nachgewiesenen starken Verunreinigungen waren durch mehrmalige fraktionierte Fällung mit Aceton/Methanol so lange entfernt worden, bis mit Silbernitrat kaum mehr Trübung auftrat. Dieser Befund gibt möglicherweise einen Hinweis zur Darstellung der höheren ringförmigen Metaphosphate neben Tetrametaphosphat. — Die Vermutungen bedürfen weiterer präparativer Bestätigung, worüber später berichtet werden soll.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die bisher hauptsächlich in der Organischen Chemie und Biochemie verwendete Hochspannungspapierelektrophorese auch für die Trennung *anorganischer* Ionen Bedeutung hat. Die Methode erscheint hier geeignet 1. zur schnellen Trennung anorganischer Ionen in der Betriebskontrolle, 2. zur Untersuchung instabiler Ionen mit Halbwertszeiten von $\leqq$ 1 Std und 3. besonders zur Trennung höhermolekularer anorganischer Ionen, die klassischen Methoden schwer zugänglich sind und papierchromatographisch nicht mehr wandern. Im Gegensatz zur Niederspannungselektrophorese scheinen zusätzliche Trenneffekte durch stark unterschiedliche Molekülgröße möglich zu sein.

Insbesondere erlaubt die Anwendung der Hochspannungspapierelektrophorese zum Teil neuartige Trennungen kondensierter Phosphate und Metaphosphate bei sehr kurzer Arbeitszeit, milden und relativ gut reproduzierbaren Versuchsbedingungen. Die höhermolekulare Hauptkomponente des Grahamschen Salzes wird zu einem kontinuierlichen Band auseinandergezogen. In ungereinigtem Grahamschem Salz konnten 4 bisher unbekannte, auf Trimeta- und Tetrametaphosphat folgende Fraktionen gefunden werden, die vielleicht höheren ringförmigen Metaphosphaten zugehören.

Prof. Dr. W. GRASSMANN (Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung), ferner Prof. Dr. R. KLEMENT und Dr. K. HANNIG danken wir sehr für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit im Jahre 1955, Dr. W. DEWALD, Chemische Werke Albert, für einige Präparate und den Studierenden W. CARL, K. DORFNER und E. JÄGER, Regensburg, für sorgfältige gelegentliche Mitarbeit.

Literatur

[1] ANDRESS, K., W. GEHRING u. K. FISCHER: Z. anorg. Chem. **260**, 331 (1949). — [2] BAUMGARTNER, L.: Diplomarbeit München 1956 (Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Regensburg). Die Apparatur wurde unabhängig von [20, 21] entwickelt. — [3a] CROWTHER, J.: Analyt. Chemistry **26**, 1383 (1954); vgl. diese Z. **149**, 283 (1956). — [b] WESTMAN, A. E. R., and J. CROWTHER: J. Amer. ceram. Soc. **37**, 420 (1954). — [c] WESTMAN, A. E. R., and A. E. SCOTT: Nature **168**, 740 (1951). — [d] WESTMAN, A. E. R., A. E. SCOTT and J. T. PEDLEY: Chemistry in Canada **4**, 189 (1952); vgl. diese Z. **149**, 283 (1956). — [4a] EBEL, J.-P.: Bull. Soc. chim. France **20**, 991, 998, 1089, 1096 (1953); vgl. diese Z. **149**, 278 (1956). – C. R. Acad. Sci. **234**, 621 (1952). — Mikrochim. Acta **1954**, 679; vgl. diese Z. **149**, 278 (1956). — IUPAC-Colloquium Münster 1954, Textband S. 263. — XV. Internat. Kongreß f. reine u. angew. Chem., Lissabon 1956. Referatenband S. 209. — [b] EBEL, J.-P., u. Y. VOLMAR: C. R. Acad. Sci. **233**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 290 (1952). — [5] FRANK W. H.: Angew. Chem. **68**, 586 (1956). — [6] GRASSMANN, W., u. K. HANNIG: Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **292**, 32 (1953). — [7] GRASSMANN, W., K. HANNIG u. L. BAUMGARTNER: unveröff. Versuche. — [8a] GRUNZE, H., u. E. THILO: S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. **1953**, Nr. 5, 3; vgl. diese Z. **149**, 281 (1956). — [b] THILO, E.: Angew. Chem. **67**, 141 (1955). — [9] KARL-KROUPA, E.: Analyt. Chemistry **28**, 1091 (1956); vgl. diese Z. **155**, 371 (1957). — [10] KÜSTER, F. W., A. THIEL u. A. FISCHBECK: Logarithm. Rechentafeln f. Chemiker, 67. Aufl. (1955). — [11] LOHMANN, K., u. P. LANGEN: Biochem. Z. **328**, 1 (1956). — [12] MICHL, H.: Mh. Chem. (Wien) **82**, 489 (1951); vgl. diese Z. **148**, 62 (1955/56). — [13] MICHL, H., H. KUHN u. H. BÜHN: Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie **1956**, Heft 1, 2. — [14] SANSONI, B.: Angew. Chem. **65**, 423 (1953); vgl. diese Z. **141**, 464 (1954). — [15] SANSONI, B.: zahlreiche unveröff. Versuche seit 1952. — [16] SANSONI, B., u. R. KLEMENT: Angew. Chem. **65**, 422 (1953); vgl. diese Z. **141**, 463 (1954). — [17] SANSONI, B., u. R. KLEWENT: Angew. Chem. **66**, 598 (1954); vgl. diese Z. **149**, 286 (1956). — [18] VAN WAZER, J. R., and E. KARL-KROUPA: J. Amer. chem. Soc. **78**, 1772 (1956). — [19] WEBER, R.: Helv. chim. Acta **36**, 424 (1953). — [20] WERNER, G., u. O. WESTPHAL: Angew. Chem. **67**, 251 (1955); vgl. diese Z. **149**, 125 (1956). — [21] WIELAND, TH., u. G. PFLEIDERER: Angew. Chem. **67**, 257 (1955); vgl. diese Z. **149**, 125 (1956).

Dr. B. SANSONI, Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 7

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Iodometric Estimation of Cerium(IV) by Arsenious Oxide

By
B. R. Sant

(Eingegangen am 7. März 1957)

The reaction between potassium iodide and tetravalent cerium proceeds quantitatively in sulphuric acid medium and is studied potentiometrically[16].

$$2\,KI + 2\,Ce(SO_4)_2 \rightarrow K_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + I_2 \qquad (i)$$

In hydrochloric acid solution, however, iodine monochloride is formed and the end point may be detected with carbon tetrachloride or chloroform[13]. With ferroin as indicator, Lewis[5] described an accurate method for iodides in presence of acetone and high H_2SO_4 content involving the formation of iodoacetone:

$$KI + 2\,Ce(SO_4)_2 + C_3H_6O \rightarrow KHSO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + C_3H_5OI \qquad (ii)$$

The estimation of ceric cerium, based upon its reduction with excess KI according to (i) and titration of the liberated iodine against standard thiosulphate solution is well known and is mentioned particularly for analyses where quantitative oxidations are effected with a measured excess of ceric sulphate[4,7,16]. Recent work from these laboratories has shown that under suitable p_H conditions, arsenite solutions may substitute thiosulphate in the iodometry of selenious acid[2], ferricyanide[3], metal chromates[11], and hydrogen peroxide[10]. The chief merit of these procedures was the use of As_2O_3 as a primary standard. The present paper reports an iodometric estimation of cerium(IV) by arsenious oxide.

Experimental

Ceric sulphate solution was obtained by digesting commercial ceric oxide in sufficient concentrated sulphuric acid and then diluting to a desired volume[15]. Ceric solution was also prepared by oxidation of a cerous salt with either sodium bismuthate[8] or ammonium persulphate[17]. The overall normality of sulphuric acid in these solutions was maintained between 0.5 and 1 N. The cerium content was determined by titration with standard ferrous ammonium sulphate solution using ferroin as indicator[12]. A standard solution of arsenious oxide was prepared as suggested by Pierce and Haenisch[9].

An aliquot volume of ceric solution was reduced with excess KI and the flask set aside for a minute. A quantity of sodium hydroxide solution slightly less than the acid equivalent present in the system was added and the p_H of the medium raised by introducing 20—25 ml buffer solution. The buffer solution contained 8 and 4% by weight of crystallised borax and pure boric acid respectively[1]. The

free iodine was titrated slowly with standard arsenious oxide solution using starch towards the end.

$$As_2O_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows As_2O_5 + 4\,HI \qquad \text{(iii)}$$

From equations (i) and (iii) it follows that $2\,Ce \cong I_2 \cong {}^1/_2\,As_2O_3$, or, 1 ml of 1 N As_2O_3 solution is equal to 0.14013 g cerium.

Data of a representative set of experiments are entered in Table 1. Corresponding values obtained with thiosulphate are also included here for comparison. It will be seen that the amount of cerium calculated by the present method is in close agreement with that obtained by the standard.

Table 1

Expt. No.	g Cerium			Difference
	by thiosulphate	by As_2O_3 x	by standard y	$x - y$
1.	0.02180	0.02172	0.02187	0.00015
2.	0.04365	0.04378	0.04374	0.00004
3.	0.07900	0.07933	0.07916	0.00017
4.	0.08712	0.08775	0.08748	0.00027
5.	0.1261	0.1268	0.1266	0.0002
6.	0.2515	0.2537	0.2532	0.0005

Since free hydroxyl ions react with iodine and disturb the forward reaction (iii), the iodine-arsenite titration is recommended in presence of such buffers as $Na_2B_4O_7$—H_3BO_3, Na_2HPO_4—NaH_2PO_4, or $NaHCO_3$—CO_2[6,14]. In the present method, therefore, after the complete liberation of iodine by the ceric salt in H_2SO_4 medium a major portion of the free acid was neutralised with sodium hydroxide and the p_H of the system raised further with the aid of borax-boric acid buffer. Preliminary experiments showed that Na_2HPO_4—NaH_2PO_4 and $NaHCO_3$—CO_2 buffers may also be used in place of borax-boric acid. It may be mentioned that the titration end points are sharp, accurate, and unaffected by the presence of large quantities of the buffer and also by the precipitated white cerous hydroxide.

Summary

Determination of cerium(IV), depending upon its reduction to cerium-(III) by KI and titration of the liberated iodine with standard arsenious oxide solution in a suitably adjusted p_H range, is described.

Sincere thanks of the author are due to Professor S. S. Joshi for research facilities.

References

[1] Chapin, R. M.: J. Amer. chem. Soc. **41**, 351 (1919); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 462 (1924/25). — [2] Deshmukh, G. S., and B. R. Sant: Analyst **77**, 272 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 277 (1953). — [3] Deshmukh, G. S., and B. R. Sant: J.

Indian chem. Soc. **29**, 543 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 69 (1953). — [4] Lange, L. Th.: J. prakt. Chem. **82**, 129 (1861); cf. P. Young; Analyt. Chemistry **24**, 152 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 54 (1954). — [5] Lewis, D.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 199 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **109**, 121 (1937). — [6] McAlpine, R. K.: J. chem. Educat. **26**, 362 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **130**, 365 (1949/50). — [7] Martin, J.: J. Amer. chem. Soc. **49**, 2133 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **75**, 132 (1928). — [8] Metzger, F. J.: J. Amer. chem. Soc. **31**, 523 (1909); cf. Z. analyt. Chem. **58**, 359 (1919). — [9] Pierce, W. C., and E. L. Haenisch: Quantitative Analysis, J. Willey & Sons, New York 1948. p. 242. — [10] Sant, B. R.: Chim. analytique (accepted for publication). — [11] Sant, B. R.: Z. analyt. Chem. **148**, 176 (1955/56). — [12] Smith, G. F., and C. A. Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 304 (1938). — [13] Swift, E. H.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 894 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **84**, 137 (1931). — [14] Washburn, E. W.: J. Amer. chem. Soc. **30**, 31 (1908); cf. Z. analyt. Chem. **61**, 260 (1922). — [15] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1322 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 360 (1930). — [16] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1368 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 360 (1930). — [17] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1379 (1928).

Dr. B. R. Sant, Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India)

National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

Triäthylentetramin (Trien) als analytisches Reagens

I. Allgemeines, Theorie und die photometrische Titration reiner Kupferlösungen

Von

H. Flaschka und A. Soliman

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. März 1957)

Die Selektivität einer komplexometrischen Titration, d. h. die Möglichkeit, ein bestimmtes Metall in Gegenwart anderer störungsfrei zu titrieren, ist auf das engste mit den Unterschieden in den Stabilitätskonstanten der betreffenden Metallkomplexe verknüpft. Es ist offenkundig, daß für zwei Metalle, deren Komplexstabilitäten gleich sind oder sehr nahe beieinander liegen, im Zuge einer Titration nur der Summenwert erhalten werden kann. Sind hingegen die Stabilitätskonstanten stark verschieden, so wird man das stärker bindende Metall titrieren können und einen Endpunkt erhalten, bevor noch mit dem zweiten, schwächer bindenden Metall bereits störende Mengen von Komplexen gebildet werden. Wie groß nun der Unterschied in den Stabilitätskonstanten sein muß, um eine solche Titration zu ermöglichen, hängt außer von den näheren Titrationsbedingungen vor allem auch von dem Fehler ab, den man zulassen will. Im Nachstehenden soll versucht werden, eine mathematische Formulierung abzuleiten und daraus die Konsequenzen für die Praxis zu ziehen.

1. Die Titration von Zweimetallsystemen ohne Indicator

Bei den Ableitungen seien folgende Voraussetzungen gemacht:

a) Beide Metalle sind titrierbar und formen 1:1 Komplexe.

b) Die Bildung von Hydrogen- oder Hydroxokomplexen wird vernachlässigt.

c) Bei den Stabilitätskonstanten handelt es sich um die *scheinbaren*, die aus den absoluten durch Berücksichtigung der α_H-Werte für den Einfluß des p_H-Wertes der Lösung und der β_A-Werte für den Einfluß eines allenthalben anwesenden, weiteren Komplexbildners A, berechnet werden können (SCHWARZENBACH[5], S. 16ff.).

d) Die Einstellung der Gleichgewichte soll praktisch momentan erfolgen, so daß Schwierigkeiten durch robuste Komplexe nicht zu befürchten sind.

Definitionsgemäß sind dann die Stabilitätskonstanten für die beiden Metalle M und N unter Weglassen der unwesentlichen Ladungszeichen durch Gl. (1) und (2) gegeben:

$$K_M = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]} \qquad (1) \qquad K_N = \frac{[NY]}{[N] \cdot [Y]}, \qquad (2)$$

wobei Y das voll dissoziierte Anion des Komplexbildners bezeichnet.

Das Metall M soll stärker binden als N (so daß gilt $K_M > K_N$) und auch den Endpunkt bewirken. Auf welche Art der Endpunkt ermittelt wird, photometrisch, potentiometrisch, amperometrisch oder sonstwie, ist in diesem Zusammenhange unwesentlich. Wichtig ist nur, daß kein komplexbildender Indicator anwesend ist, dessen Gleichgewicht mit den Metallen ebenfalls zu berücksichtigen wäre.

In jedem Stadium der Titration gelten die folgenden Gleichungen:

$$C_Y = [MY] + [NY] + [Y] \qquad (3)$$
$$C_M = [MY] + [M] \qquad (4)$$
$$C_N = [NY] + [N], \qquad (5)$$

worin die Bezeichnung C die analytische Konzentration (Totalkonzentration) der durch die jeweiligen Indices näher beschriebenen Stoffe angibt. Als weitere Definition führen wir das Konstantenverhältnis ein

$$\frac{K_M}{K_N} = r. \qquad (6)$$

Berechnet man $[MY]$ und $[NY]$ aus (4) bzw. (5), setzt in (1) und (2) ein und dividiert die beiden Gleichungen durch einander, so erhält man

$$\frac{K_M}{K_N} = r = \frac{(C_M - [M]) \cdot [N]}{(C_N - [N]) \cdot [M]}; \qquad (7)$$

daraus läßt sich $[M]$ erhalten

$$[M] = \frac{C_M \cdot [N]}{r \cdot (C_N - [N]) + [N]}. \qquad (8)$$

Subtrahiert man (4) und (5) von (3), so kommt Gl. (9):

$$C_Y = [Y] + C_M + C_N - [M] - [N]. \tag{9}$$

Kombiniert man (8) mit (9) und setzt für $[Y]$ den Wert ein, der sich dafür aus (2) berechnen läßt, so ergibt sich nach einigen Umformungen

$$C_Y = \frac{C_N - [N]}{[N] \cdot K_N} + C_N - [N] + \frac{C_M \cdot r \cdot (C_N - [N])}{r \cdot (C_N - [N]) + [N]}. \tag{10}$$

An sich wäre ja $[N]$ zu berechnen gewesen. Die Gleichung dafür ist aber dritten Grades und schwer zu handhaben. Der oben beschrittene Weg ist daher einfacher und man kann nun die gesamte Titrationskurve für jeden vorgegebenen Wert von C_M, C_N, K_N und r durch Variation von $[N]$ berechnen. Da ja angenommen worden ist, daß M den stärkeren Komplex bildet, ist die jeweils vorhandene Menge an freiem Metall N (eben $[N]$) das Maß für das Fortschreiten der Titration. Je enger C_Y und C_M beieinander zu liegen kommen, wenn sich $[N]$ stark dem Werte von C_N nähert, desto besser ist die Titration durchführbar, d. h. desto höher die Selektivität.

Will man die Kurven für verschiedene Metallionenkonzentrationen im Koordinatensystem (C_Y gegen $[N]$) beisammen haben, so ist es zweckmäßiger, nicht C_Y, sondern p aufzutragen, welches gemäß

$$p = \frac{C_Y}{C_M + C_N} \tag{11}$$

definiert ist. Da nur M titriert werden soll, interessiert der Fehler dieser Titration, der gegeben ist durch

$$\text{Prozent Fehler} = \frac{C_Y - C_M}{C_M} \cdot 100. \tag{12}$$

Voraussetzung hierbei ist, daß die anderwärts[1] abgeleitete Bedingung für die Durchführbarkeit einer komplexometrischen Titration erfüllt ist, nämlich daß die Stabilitätskonstante des Titrationskomplexes genügend hoch ist und für einen gestatteten Fehler von 0,1% der Forderung genügt:

$$K \geqslant \frac{10^6}{C_M}. \tag{13}$$

Ist dies nicht der Fall, dann ist durch zu hohe Dissoziation des Metallkomplexes im Endpunkte schon zu viel Metall ungebunden, was vermieden werden muß. Ohne Indicator arbeitend, wird man in der Praxis meist eine graphische Endpunktsbestimmung anwenden. Bedingung (13) braucht dann wohl nicht so streng erfüllt zu sein, da man aus den ersten und letzten Punkten der Kurve extrapolieren kann.

Für die vorliegende Untersuchung interessiert die Frage, um wieviel sich die beiden scheinbaren Stabilitätskonstanten unterscheiden müssen,

damit nur M allein titriert wird, wobei ein bestimmter Fehler, durch teilweise Mittitration von N verursacht, nicht überschritten werden soll.

Der gestattete Fehler sei $z\%$. Wenn wir das Verhältnis der beiden Metallionenkonzentrationen durch

$$b = \frac{C_N}{C_M} \tag{14}$$

ausdrücken, dann ist die Menge mittitrierten Metalles N gegeben durch

$$[NY] = C_N - [N] = z \cdot 10^{-2} \cdot C_M. \tag{15}$$

Daraus ergibt sich für das freie N:

$$[N] = C_N - z \cdot 10^{-2} \cdot C_M = C_M \cdot (b - z \cdot 10^{-2}). \tag{16}$$

Errechnet man nun C_N aus (14), setzt diesen Wert, sowie die aus (15) und (16) erhaltenen Werte in (10) ein, und löst nach r auf, so kommt unter Berücksichtigung, daß im Endpunkt $C_Y = C_M$ gelten muß:

$$r = \frac{(b - z \cdot 10^{-2})\,[C_M \cdot K_N \cdot (b - z \cdot 10^{-2}) \cdot (1 - z \cdot 10^{-2}) - z \cdot 10^{-2}]}{z^2 \cdot 10^{-4}\,[1 + C_M \cdot K_N \cdot (b - z \cdot 10^{-2})]}. \tag{17}$$

Nun gilt aber $b \gg z \cdot 10^{-2}$, da ja Titrationen kaum bei höheren Metallionenkonzentrationen als 10^{-2} (im Endpunkte!) durchgeführt werden. Gestatten wir einen Fehler von 1% ($z = 1$), so darf C_N nur 10^{-4} werden, falls $b = 10^{-2}$ gesetzt wird, und das ist dann zu vernachlässigen. Ferner gilt auch, daß $1 \gg z \cdot 10^{-2}$ ist. Gl. (17) vereinfacht sich daher zu

$$r = \frac{b \cdot (C_M \cdot K_N \cdot b - z \cdot 10^{-2}) \cdot 10^4}{z^2 \cdot (1 + C_M \cdot K_N \cdot b)}. \tag{18}$$

Solange nun K_N sehr klein ist, tritt kaum Komplexbildung auf und eine Störung der Titration von M ist nicht zu befürchten. Ist die Stabilität des Komplexes NY jedoch für eine Titration ausreichend, so muß K_N genügend groß werden, was dann bewirkt, daß $C_M \cdot K_N \cdot b$ so anwächst, daß die Summenglieder in Zähler und Nenner dagegen zu vernachlässigen sind. So erhält man die Näherungsformel

$$r = \frac{b}{z^2} \cdot 10^4. \tag{19}$$

2. Titrationen in Gegenwart eines komplexbildenden Indicators

Damit in Gegenwart eines komplexbildenden Indicators das Titrationsmittel imstande ist, alles Metall im Endpunkte abrupt an sich zu reißen, müssen sich, wie anderwärts abgeleitet worden ist, die Stabilitätskonstanten von Titrations- und Indicatorkomplex um mindestens etwa vier Zehnerpotenzen unterscheiden[1]. Führt man eine ähnliche Ableitung durch wie im ersten Abschnitt und bezieht auch noch ein Indicatorgleichgewicht mit ein, so folgen ziemlich komplizierte Formeln, aus denen hervorgeht, daß r außer von den in Formel (17) enthaltenen Parametern auch noch

von der Indicatorkonzentration und den Stabilitätskonstanten der Indicatorkomplexe abhängt. Hält man an der Forderung fest, einen Fehler von etwa 0,1% nicht zu überschreiten, so ergibt sich, daß r gegenüber dem nach (19) erhältlichen Wert um noch weitere etwa vier Zehnerpotenzen ansteigen muß.

3. Die Selektivität komplexometrischer Titrationen

Behandelt man ein Zweimetallsystem, in dem nur ein Metall titriert werden soll, so ergibt sich für den Fall einer äquimolaren Mischung ($b = 1$) und eines zulässigen Fehlers von 0,1% ($z = 0{,}1$), daß die Stabilitätskonstanten gemäß (19) um sechs Zehnerpotenzen auseinander liegen müssen. In Gegenwart eines Indicators erhöht sich dieser Wert auf etwa zehn Zehnerpotenzen. Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Verhältnisse bei dem wohl häufigst gebrauchten komplexometrischen Titrationsmittel, der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE), so erkennt man, daß eine nur geringe Selektivität bestehen kann. Sieht man von den einwertigen Metallionen ab, so liegen die Komplexkonstanten im ungefähren Bereich 10^9 bis 10^{25} (vgl. Schwarzenbach[5], S. 7). Nur sehr stark bindende Metalle wie etwa Fe, Bi, Th, In oder Ga können daher selektiv titriert werden, oder es ist die Ausschaltung von Erdalkalien, Mg und gegebenenfalls Mn neben anderen Metallen als den oben genannten möglich, aber vielfach auch nur dann, wenn ohne komplexbildende Indicatoren gearbeitet wird.

Soweit bisher praktische Beispiele von selektiven oder Mehrfachtitrationen ohne Indicator bekannt sind, ist die Forderung nach den sechs Zehnerpotenzen immer erfüllt. Zum Beispiel können Eisen und Kupfer nacheinander in derselben Lösung titriert werden, wobei die auftretende Färbung des Cu-ÄDTE-Komplexes zur photometrischen Indizierung dient[9]. Reilley[3] hat die amperometrische Titration von Zweimetallsystemen wie Fe-Mn oder Fe-Ca und sogar die des Dreimetallsystems Bi-Pb-Ca beschrieben.

Wie praktisch bekannt und hier theoretisch begründet, sind die Möglichkeiten jedoch beschränkt und man muß zusätzliche Mittel anwenden, um die Selektivität zu steigern. Das wohl generellste ist der Einsatz von Maskierungsmitteln, durch welche die scheinbare Stabilität einer Komponente oder mehrerer Komponenten entscheidend geschwächt werden kann. Sieht man von Tarnungen durch Fällung ab, so verbleiben nur komplexbildende Maskierungsmittel. Hier jedoch haben wir im allgemeinen dieselben Verhältnisse wie beim Titrationsmittel selbst, nämlich eine viel zu geringe Selektivität. Wohl werden die Störmetalle ausgeschaltet, aber auch die Stabilität der Komplexe der zu titrierenden Metalle wird so weit geschwächt, daß die Titration erschwert oder unmöglich ist. Für Indicatortitrationen sind solche Fälle reichlich bekannt, z. B. gilt

dies für die Titration von Cu oder Co gegen Murexid in Gegenwart von viel Ammoniak oder die Bestimmung von Pb oder Mn gegen Erio T neben Überschuß von Tartrat.

Um daher die Selektivität komplexometrischer Titrationen über den derzeitigen Stand hinaus zu steigern, stehen prinzipiell zwei Wege offen. Einmal kann die Suche nach weiteren Tarnungsmitteln forciert werden. Wenn man aber berücksichtigt, daß zu diesem Zwecke praktisch alle bekannten organischen und anorganischen Verbindungen zur Auswahl stehen, und wir derzeit für ÄDTE-Titrationen doch nur etwa 10—12 Maskierungsmittel verfügbar haben, so stimmt das nachdenklich. Dies mag dafür sprechen, daß die Forschung in dieser Richtung noch nicht mit der wünschenswerten Intensität betrieben worden ist. Der tiefere Grund ist aber wohl der, daß die Anforderungen an ein Maskierungsmittel so enorm sind, daß eben nur eine äußerst begrenzte Zahl von Verbindungen zu genügen vermag.

Daher muß auch der andere Weg beschritten werden, nämlich nach weiteren Komplexbildnern als Titrationsmittel zu suchen, was ebenfalls geschehen ist. Im allgemeinen wäre es wünschenswert, eine der ÄDTE äquivalente Substanz zu finden, die gleichfalls ein genereller Komplexbildner ist, aber noch viel stabilere Komplexe bildet. Dann stiege nämlich die Zahl der einsetzbaren Tarnungsmittel sprunghaft an, da ja die unerwünschte Beeinflussung der Stabilität von Komplexen der zu titrierenden Metalle nicht zu untragbaren Reduktionen führen würde. Nun hat aber Schwarzenbach sehr eindrucksvoll gezeigt, daß es unwahrscheinlich, ja fast unmöglich ist, solch eine, sagen wir, Super-ÄDTE zu synthetisieren. Denn bereits bei der ÄDTE sind Kombination verfügbarer Ligandatome und Struktur so, daß man dem möglichen Maximum sehr nahekommt[6]. Eine geringe Steigerung ist beim Übergang von der ÄDTE zur entsprechenden Cyclohexanverbindung zu verzeichnen, doch ist der Effekt zu gering, um entscheidend ins Gewicht zu fallen.

Um nun der erheblichen Annehmlichkeiten komplexometrischer Titrationen nicht verlustig zu werden, steht als anderer Weg die Möglichkeit offen, selektivere Komplexbildner als Titrationsmittel zu verwenden. Auch dies ist schon vor langem von Schwarzenbach in Form einer Anregung am Ende seines Buches aufgezeigt ([5], S. 96) und anderwärts praktisch realisiert worden. Nach unserem Gefühl bedeutet dies aber einen gewissen Rückschritt, da ja der große Vorteil der ÄDTE-Methoden wegfällt, nämlich mit einer *einzigen*, haltbaren Maßlösung und einigen Zusatzreagentien, bei schärfsten Endpunkten so vielerlei bestimmen zu können. Aber leider eben nur Vielerlei und nicht alles, was entscheidend ist! So haben Schmid u. Reilley[4] jüngst in dieser Richtung vorstoßend die Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyl)-N,N′-tetraessigsäure zur störungsfreien Titration von Calcium neben Magnesium herangezogen. Mit den Werten

von $K_{Ca} = 10^{11,0}$ und $K_{Mg} = 10^{5,2}$ ([5], S. 97) sind bei elektrometrischem Endpunkt die nötigen etwa sechs Zehnerpotenzen gegeben.

Andere Komplexbildner höherer Selektivität sind die ebenfalls von Schwarzenbach u. Mitarb.[2,7,8] durchgemessenen Polyamine, deren eines hier eingehender behandelt werden soll, soweit es um seinen Einsatz als Titrationsmittel geht. Es mag aber auch als photometrisches Reagens oder Maskierungsmittel in Frage kommen, worüber anderwärts zu berichten sein wird.

4. Trien als Titrationsmittel

In Tab. 1 sind die Stabilitätskonstanten der Komplexe einiger Polyamine mit verschiedenen Metallen zusammengestellt[2,7,8]. Von größtem Interesse ist hierbei das Trien, welches für Kupfer einen besonders großen Unterschied gegenüber den anderen Metallen aufweist. Quecksilber bindet gleichfalls sehr stark, jedoch ist seine Ausschaltung unschwer möglich, da es durch Halogene leicht maskiert werden kann. Die scheinbaren Stabilitätskonstanten des Hg-Trien-Komplexes in 0,5 n KCl bzw. KBr sind[8] $10^{11,3}$ bzw. $10^{6,5}$. Die Komplexbildung zwischen Trien und anderen als in

Tabelle 1. *Stabilitätskonstanten (log K) einiger Polyamine mit verschiedenen Metallen*[2,5,7,8]
Zum Vergleich die entsprechenden ÄDTE-Komplexe. 20° C, $\mu = 0{,}1$ (KCl)

Metall	Tren	Trien	Den	Ptn	Penten	ÄDTE
Mn^{2+}	5,8	4,9			9,37	13,79
Fe^{2+}	8,8	7,8			11,2	14,33
Co^{2+}	12,8	11,0	8,1	6,8	15,75	16,31
Ni^{2+}	14,8	14,0	10,7	9,3	19,30	18,62
Cu^{2+}	18,8	20,4	16,0	11,1	22,44	18,80
Zn^{2+}	14,6	12,1	8,9	6,7	16,24	16,50
Cd^{2+}	12,3	10,7	8,4	6,45	16,15	16,46
Hg^{2+} *	~ 26	~ 25	22—24	20—21	28—29	21,8
Ag^{+}	7,8	7,7	6,1	5,6		7,3

* Für Hg sind wegen Mischkomplexbildung je nach Lösung (KCl- oder KBr-haltig) verschiedene Werte einzusetzen, so daß nur Annäherungen mitgeteilt werden. (Näheres siehe die zitierte Literatur.)

Die Komplexbildner sind:

Tren, Triaminotriäthylamin
β, β', β''-Triaminotriäthylamin $N \equiv (CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$

Trien, Triäthylentetramin
β, β'-diamino-N, N'-diäthylamin $[—CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2]_2$

Den, Diäthylentriamin
β, β'-diaminodiäthylamin $NH = (CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$

Ptn, 1, 2, 3-triaminopropan $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Penten, Tetrakis-(β-aminoäthylen)-methylendiamin $[(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2{}^-]_2$

der Tabelle angeführten Metallen kann praktisch vernachlässigt werden, da ihre Affinität zum Aminostickstoff zu gering ist.

Tabelle 2. *Stabilitätskonstanten (log K) der Protonenkomplexe von Trien*[8] 20°C, $\mu = 0{,}1$ (KCl)

$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
3,32	6,67	9,20	9,92

Auf Grund der theoretischen Überlegungen muß also eine äußerst selektive Titration von Kupfer möglich sein. Praktisch fällt jedoch ein Umstand stark hindernd ins Gewicht. Der Cu-Trien-Komplex hat eine

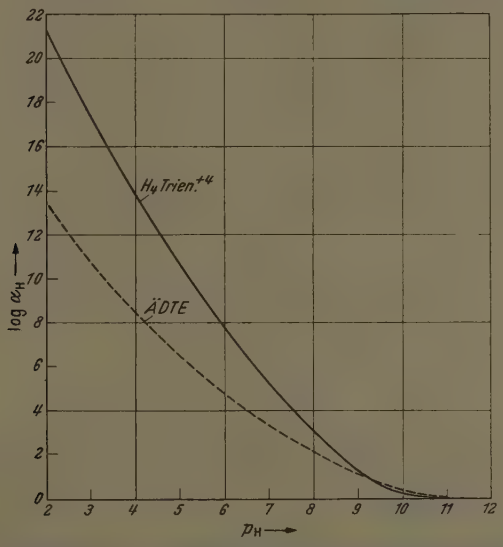


Abb. 1. Abhängigkeit der log α_H-Werte vom p_H-Wert für Trien und ÄDTE (gestrichelt)

so intensiv blauviolette Eigenfarbe, daß eine Indicatortitration, wenn überhaupt, nur bei sehr kleinen Kupfergehalten möglich ist. Die starke Farbe ist jedoch geradezu ideal für eine photometrische Titration, wie sie heute immer mehr zur Anwendung gelangt, und dann sind auch die nötigen sechs Zehnerpotenzen Unterschied gegeben.

Man kann die Titrationen mit Trien in völliger Analogie zu denen mit ÄDTE behandeln, wenn man von der „Säure" H_4 Trien^{+4} ausgeht. Die Stabilitätskonstanten ihrer „Protonenkomplexe" sind in Tab. 2 wiedergegeben[8]. Danach lassen sich die α_H-Werte berechnen, deren log gegen p_H-Werte in Abb. 1 graphisch aufgetragen sind. Zum Vergleich ist die

Kurve für die ÄDTE gestrichelt eingetragen. Man erkennt unschwer, daß sich durch p_H-Änderungen stärkere Selektivierung erzielen läßt, daß aber für ausreichende Pufferung gegen ein Absinken in saures Gebiet gesorgt werden muß. Zu beachten ist ferner noch, daß saure Komplexe vom Typ MeHX beim Trien wesentlich stabiler sind[8].

5. Experimentelles

Als Ausgangsmaterial stand nur ein technisches Produkt von Trien zur Verfügung*. Zur Verwendung als Titrationsmittel verzichtete man auf eine so extreme Reinigung, wie sie von Schwarzenbach mitgeteilt wurde, der zur Messung von Konstanten auf größte Reinheit zu achten hatte. Die einfachere im Nachstehenden mitgeteilte Vorschrift führte zu einem den Zwecken durchaus genügenden Produkt**. Es wurde das schwerlösliche Sulfat gefällt und mehrfach umkristallisiert.

Eine Menge Rohmaterial wird mit der 3—4fachen Menge Wasser verdünnt. Für jedes Gramm Rohtrien werden 1,3 g konz. Schwefelsäure verwendet und ebenfalls mit Wasser 1 : 5 verdünnt. Die beiden Lösungen werden unter gutem Rühren mit einander vermischt. Man läßt abkühlen und setzt der Flüssigkeit das gleiche Volumen Alkohol zu. Nach dem Stehen über Nacht im Eisschrank wird abgesaugt und mit 50%igem Alkohol kurz nachgewaschen. Die Kristalle werden in der eben ausreichenden Menge kochenden Wassers gelöst, die Lösung wird unter zeitweiligem Rühren der Kristallisation überlassen, die im Eisschrank vervollständigt wird. Man saugt wieder ab, wäscht mit 50%igem Alkohol und wiederholt das Umkristallisieren noch zweimal. Zuletzt wäscht man mit reinem Alkohol und Äther und trocknet bei 110° C.

Die Substanz entspricht der Formel eines Disulfates und kristallisiert sehr leicht***. Auf große Ausbeute ist kein Wert gelegt worden. Der Summenformel $C_6H_{22}N_4 \cdot 2\,SO_4$ gemäß, ist die theoretische Zusammensetzung in Prozenten

C 21,05	H 6,48	N 16,36	SO_4 56,11
21,00	6,74	16,52	56,2

gefunden worden. Natürlich sagt die Analyse nichts über die mögliche Verunreinigung durch Trensulfat aus, das dieselbe Summenformel besitzt. Doch bietet die Umkristallisierung mit geringer Ausbeute wohl einigermaßen Gewähr für ein hinlänglich reines Präparat.

---

* Der Carbide and Carbon Chemical Company, New York, danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung verschiedener Polyamidproben, auf das herzlichste. Die Etiketten der Probesendungen trugen Hinweise, Berührungen der Haut, Kleider, Schuhe und vor allem der Augen mit den Substanzen zu vermeiden, desgleichen Einatmen der Dämpfe. Bei Kontakt mit den für Titrationen gebrauchten verdünnten Lösungen wurden auch ohne sofortiges, gründliches Spülen mit Wasser keinerlei Schädigungen bemerkt. Doch sei auf die Einhaltung der nötigen Vorsicht ausdrücklich aufmerksam gemacht.

** Herrn Prof. Dr. C. N. Reilley, Chapel Hill, sei für einen diesbezüglichen Hinweis bestens gedankt.

*** Herrn Prof. Dr. Rittmann sei für kristallographische Untersuchungen bestens gedankt. Danach kristallisiert das Triendisulfat bei Raumtemperatur in flachen, beiderseits zugespitzten triklinen Täfelchen. Bei einer Umwandlungstemperatur von etwa 72° C erfolgt Transformation in kurze monokline Tafeln. Die Substanz zersetzt sich bei etwa 251° C.

Bei der Titerstellung gegen Kupfersulfat-Standardlösung ergeben nach der Einwaage des Disulfates berechnete Verbrauche stets den theoretischen Wert. Das luftstabile Disulfat ist daher als Urtitersubstanz geeignet. Sein Molekulargewicht beträgt 342,39. Allerdings können nur verdünnte Lösungen hergestellt werden, da die Substanz wenig löslich ist. Die Löslichkeit haben wir durch photometrische Titration einer gesättigten Triensulfatlösung mit Kupferlösung bestimmt. Es lösen sich 10,7 g je Liter (25°C) was einem Löslichkeitsprodukt von $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ entspricht. Die Werte sollen nur als grober Anhalt dienen. Größere Mengen des Salzes lösen sich in alkalischem Milieu. Die Sulfatlösung genügt allen Ansprüchen; zur Titration von Kupfer in Gegenwart von Ba und Sr ist sie naturgemäß ungeeignet. Die hierzu nötigen Lösungen der freien Base oder des Hydrochlorides können leicht durch Umsatz mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd- oder -chlorid hergestellt werden. — Es wurde versucht, das Hydrochlorid als Substanz herzustellen. Hierzu wurde nach Abfiltrieren des Bariumsulfates eingeengt. Auf Zusatz von Alkohol trat keine Trübung auf, wohl aber ließ sich mit Aceton ein Öl abscheiden, das jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Über die Haltbarkeit der Maßlösungen kann nichts Definitives ausgesagt werden. Über einen Zeitraum von einem Monat konnte an einer 0,1 m alkalischen Lösung des Disulfates keine Änderung wahrgenommen werden. Es änderte sich weder die Farbe nach Gelb, noch zeigten die Titrationskurven gegen Kupferstandard geänderten Verlauf.

Eine 0,100 m Lösung von Triensulfat wurde hergestellt, indem man 17,120 g Substanz in etwa 400 ml dest. Wasser aufschwemmte und mit konz. Natronlauge unter gutem Rühren versetzte, bis alles in Lösung ging. Nach dem Abkühlen wurde zu 500 ml aufgefüllt.

Alle anderen Metallsalzlösungen wurden aus p. a.-Präparaten hergestellt und ihr Gehalt aus der Einwaage berechnet oder komplexometrisch bestimmt.

Die Spektralkurven wurden mit einem Coleman Universal Spektrophotometer aufgenommen.

Die Titrationen wurden mit einem Evelyn-Colorimeter durchgeführt. Die Einsätze faßten etwa 40 ml, der Lichtweg war etwa 2 cm. Das Gerät ist ein Sperrzellenapparat mit nur einem Einsatz. Als Blindlösung wurde die Reagensrohrküvette mit Wasser gefüllt verwendet und damit auf 100% Absorption eingestellt. Größere Mengen als 40 ml Lösung wurden in einem Becherglas passender Größe mit der Maßlösung versetzt, ein Teil davon wurde in den Reagensglaseinsatz gegossen und die Absorption gemessen. Die Probelösung wurde mit dem Hauptteil vereinigt und erneut mit Reagens versetzt, durchgemischt und ein Teil abgefüllt usw. Hierdurch werden Umbauten am Geräte vermieden, und man hat den Vorteil, auch bei größeren Flüssigkeitsmengen keinen zu langen Lichtweg in Kauf nehmen zu müssen.

Von den Filtern wurde jeweils das dem Maximum am nächsten liegende verwendet.

6. Auswahl der Titrationsbedingungen

Um ein zu starkes Ansteigen des Umfanges zu vermeiden, soll in der vorliegenden Arbeit nur die Titration reiner Kupferlösungen behandelt werden. Kupferbestimmungen neben anderen Metallen seien später mitgeteilt. Natürlich ist aber auf die Begleitmetalle bei der Auswahl der Bedingungen vorausschauend Bedacht zu nehmen.

Wie Abb. 1 (S. 261) erkennen läßt, ist bei hohen p_H-Werten $\log \alpha_H = 0$ oder sehr nahe daran, so daß man mit der absoluten Konstante rechnen kann. Kupfer läßt sich dann aber nicht mehr in Lösung halten, außer es wird ein Hilfskomplexbildner verwendet. Als einfachster Fall ist wohl die Verwendung von Ammoniak in Betracht zu ziehen. Wegen der hohen Affinität zwischen Kupfer und Ammoniak muß gegenüber Nickel jedoch eine ungünstige Verschiebung der scheinbaren Komplexkonstanten

erwartet werden. Deshalb wurden auch andere Hilfskomplexbildner (Citrat, Tartrat) erprobt, die zum Unterschied von Ammoniak noch Begleitmetalle wie etwa Eisen oder Aluminium in Lösung halten.

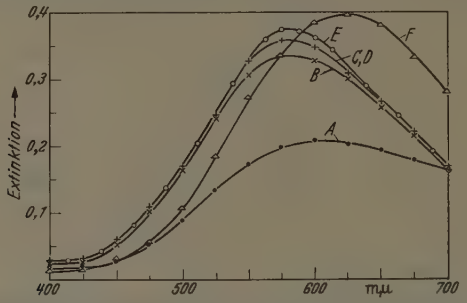


Abb. 2 Spektralkurven des Cu-Trienkomplexes unter verschiedenen Bedingungen. *A* p_H 4, Acetatpuffer; *B* p_H 5, Acetatpuffer + Citrat; *C* p_H 7, Acetatpuffer; *D* p_H 7, Acetatpuffer + Citrat; *E* p_H 10, mit NaOH; *F* p_H 10, Ammoniumchlorid-Ammoniakpuffer. Die Lösungen enthielten jeweils 5 ml 10^{-2} m Cu und 1,0 ml 10^{-1} m Trien sowie Puffer in 25 ml Gesamtvolumen

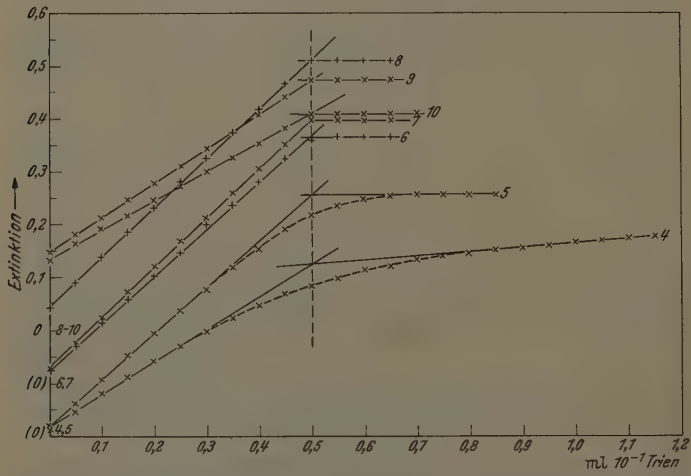


Abb. 3. Photometrische Titrationskurven für jeweils 5,00 ml 10^{-2} m Cu-Lösung mit 10^{-1} m Trienlösung bei verschiedenen p_H-Werten. Filter 565. Um zu viele Überschneidungen zu vermeiden, sind die Nullpunkte verschoben und für jeden Nullpunkt die zugehörigen Kurven angeschrieben. Die genauen p_H-Werte sind 3,96, 4,90, 5,80, 6,80, 8,12, 9,15 und 10,16. Die Lösungen enthalten Citrat und Acetat

Abb. 2 zeigt die Absorptionskurven des Kupfer-Trienkomplexes unter verschiedenen Bedingungen. Sofern kein Ammoniumpuffer hohen p_H-Wertes verwendet wird, ist die Titration am besten bei einer Wellenlänge von 575 mμ zu vollziehen. Bei Ammonium-Ammoniumchlorid-Pufferung (p_H 10) liegt das Maximum bei 625 mμ. Die mit sinkendem p_H-Wert stark einsetzende Schwächung der scheinbaren Stabilität zeigt gemäß Abb. 3, daß der anfangs äußerst scharfe Knick bei p_H etwa 6

(in Gegenwart von Citrat) steigende Kurvatur aufzuweisen beginnt. Doch ist auch noch bei p_H 5 eine einwandfreie Endpunktsextrapolation möglich. Es darf aber nicht vergessen werden, daß in Gegenwart von viel Fremdionen auch die Aktivitätskoeffizienten mehr und mehr berücksichtigt werden müssen, was, um einem weiteren Anstieg der Kurvatur vorzubeugen, dazu zwingt, etwas höhere p_H-Werte einzustellen. Als sehr günstig wird sich hierbei ein p_H-Wert von etwa 6—7 erweisen. Solange reine Kupferlösungen vorliegen oder solche, die keine Ionen enthalten, die

Tabelle 3. *Titrationen von 10^{-2} m $CuSO_4$-Lösung mit 0,1 m Trienlösung unter verschiedenen Bedingungen. Alle Lösungen enthielten Citrat oder Tartrat*

Die mit * versehenen Titrationen wurden aus GORBACH-Büretten, alle anderen aus einer 5 ml Bürette (1/100 Teilung) durchgeführt. Die Lösungen von p_H 10 enthielten Ammoniakpuffer. Filter 565 oder 600

ml 10^{-2} m $CuSO_4$-Lösung gegeben	gefunden	Diff.	ungef. p_H-Wert	ungef. Titrationsvolumen ml
0,82	0,81	— 0,01	6,7	10
1,47	1,45	— 0,02	7,0	20
2,00	2,00*	± 0,00	6,8	200
	1,98*	— 0,02	10,0	200
2,09	2,11	+ 0,02	7,0	30
3,57	3,57	± 0,00	6,6	40
5,00	4,97	— 0,03	7,0	200
	5,02	+ 0,02	10,0	200
	4,87	— 0,13	3,4!!	30
	5,01	+ 0,01	4,8	40
	5,00	± 0,00	7,0	25
6,87	6,84	— 0,03	7,0	30
10,00	10,03	+ 0,03	4,9	250

mit Trien reagieren, sind jedoch p_H und Hilfskomplexbildner ohne wesentliche Bedeutung, und die Titrationsergebnisse sind bei p_H-Werten zwischen 4,8 und 10 gleich gut in An- und Abwesenheit von Ammoniak oder Citrat. Über Resultate, die an verschiedenen Mengen von Kupferlösung und unter wechselnden Bedingungen erhalten wurden, informiert Tab. 3.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß bei komplexometrischen Titrationen ohne komplexbildenden Indicator sich die Stabilitätskonstanten der Komplexe von zwei Metallen unter üblichen Titrationsbedingungen um etwa sechs Zehnerpotenzen unterscheiden müssen, wenn nur ein Metall titriert werden soll. In Gegenwart eines Indicators muß der Unterschied etwa 10 Zehnerpotenzen betragen. Das Problem der Selektivität komplexometrischer Titrationen wird behandelt. Über die Grundlagen des Einsatzes von Triäthylentetramin (Trien) als analytischem Reagens wird diskutiert, die Anwendungsmöglichkeiten von Trien als selektivem komplexometrischem Titrationsmittel werden besprochen. Über Titrationen mit photometrischem Endpunkt an reinen Kupferlösungen unter verschiedenen Bedingungen wird berichtet. Die Bestimmungen sind dank der intensiven Farbe des Cu-Trien-Komplexes sehr genau. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Literatur

[1] Flaschka, H., u. S. Khalafalla: diese Z. **156**, 401 (1957). — [2] Prue, J. E., u. G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **33**, 963, 985, 995 (1950). — [3] Reilley, C. N., W. G. Scribner and C. Temple: Analyt. Chemistry **28**, 450 (1956); vgl. diese Z. **155**, 39 (1957). — [4] Schmid, R. W., and C. N. Reilley: Analyt. Chemistry **29**, 264 (1957); vgl. diese Z. **158**, 285 (1957). — [5] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Encke 1956. — [6] Schwarzenbach, G.: Experientia (Basel), Supplementum V, 162 (1956). — [7] Schwarzenbach, G.: Helv. chim. Acta **33**, 947 (1950). — [8] Schwarzenbach, G.: Helv. chim. Acta **33**, 974 (1950). — [9] Underwood, A. L.: Analyt. Chemistry **25**, 1910 (1953); vgl. diese Z. **142**, 458 (1954).

Prof. Dr. H. Flaschka, Chemistry Departement, University, Chapel Hill, N. C. (USA)

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle

Diaryl-disulfimide als Urtitersubstanzen*

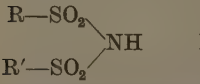
Von

F. Runge, J. Behrends und A. Ernst

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Mai 1957)

Aromatische Disulfimide der allgemeinen Formel:

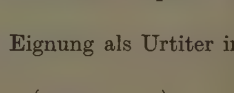


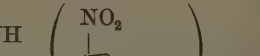
R ≠ R' = Phenyl oder substituiertes Phenyl

sind starke wasserlösliche Säuren[2], deren Eigenschaft, mit bestimmten anorganischen Ionen schwer lösliche Niederschläge[1] und mit organischen Aminen charakteristische, schön kristallisierende Salze zu geben, bereits beschrieben worden ist[3]. Da Disulfimide selber ohne Kristallwasser gut kristallisieren und in festem und gelöstem Zustand haltbar sind, schlagen wir sie als Urtitersubstanzen vor, mit deren Hilfe man bequem Laugen für die Maßanalyse einstellen kann.

Wir haben folgende Disulfimide auf ihre Eignung als Urtiter in den Neutralisationsanalysen geprüft:

Diphenyl-disulfimid $(C_6H_5\text{-}SO_2)_2NH$

3,3'-Dinitro-diphenyl-disulfimid 

4,4'-Dioxy-diphenyl-disulfimid 

4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid

4,4'-Diamino-diphenyl-disulfimid

* Diplomarbeit A. Ernst, Halle 1956.

Um sicherzustellen, daß jedes Molekül Disulfimid wirklich einem Äquivalent Säure entspricht, wurden mit ihren wäßrigen Lösungen in bekannter Weise genau abgewogene Mengen Natriumcarbonat titriert, die nach SÖRENSEN aus Natriumoxalat hergestellt worden waren (Tab. 1). Die Säurestärke dieser Disulfimide hängt natürlich maßgeblich von der jeweiligen Substitution ab. 3,3′-Dinitro-diphenyl-disulfimid kann z. B. aus dem Natriumsalz nur mit Hilfe kochender konz. Salzsäure in Freiheit

Tabelle 1. *Titerstellung von Disulfimidlösungen mit Natriumcarbonat*
Natriumcarbonatlösungen titriert mit Disulfimidlösungen gegen Methylrot.
1 ml 0,1 n Säure entspricht 5,3007 mg Na_2CO_3

Einwaage mg	Verbrauch in ml ber.	gef.	Titer
0,1 n Diphenyldisulfimid-Lösung:			
101,5	19,1	20,7	0,924
100,5	18,9	20,5	0,922
100,2	18,9	20,5	0,922
100,7	19,0	20,6	0,923
Titer gegen 0,1 n Natronlauge: 0,919			
0,1 n 3,3′-Dinitro-diphenyldisulfimid:			
100,3	18,9	19,6	0,966
100,3	18,9	19,6	0,966
100,4	18,9	19,6	0,966
99,2	18,7	19,3	0,967
99,6	18,8	19,4	0,967
Titer gegen 0,1 n Natronlauge: 0,969			
0,1 n 4,4′-Dioxy-diphenyldisulfimid:			
100,4	18,9	19,6	0,966
100,5	18,9	19,6	0,966
100,8	19,0	19,7	0,965
100,8	19,0	19,7	0,965
101,1	19,1	19,8	0,966
Titer gegen 0,1 n Natronlauge: 0,967			

gesetzt werden. Auf der anderen Seite schwächt die Substitution durch Aminogruppen natürlich die Acidität. Die Diamino-Verbindung reagiert bereits amphoter, da sie sich in Basen und Säuren löst. Sie kommt deshalb für unsere Zwecke nicht in Betracht.

Zur Bestimmung der Säurestärke für die einzelnen Verbindungen wurden Titrationskurven durch Messung der p_H-Änderung während der Titration gewonnen. Die Bestimmungen erfolgten elektrometrisch mit Hilfe von Glaselektroden. Die Titrationskurven zeigen bei allen vier untersuchten Disulfimiden den für starke Säuren typischen Verlauf; in den Abb. 1—4 (S. 268) sind die Kurven für die jeweils verschieden konzentrierten Lösungen wiedergegeben, die mit Natronlauge entsprechender Normalität titriert wurden.

Die Kurvensprünge für die 4 Disulfimide erstrecken sich über einen genügend großen p_H-Bereich, so daß die gebräuchlichen Indicatoren, wie z.B. Methylorange (Umschlag p_H 3,1—4,4) und Phenolphthalein (Umschlag p_H 8,2—10,0) bei den Titrationen Verwendung finden können.

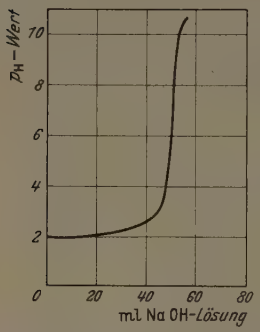


Abb. 1. Titration von 50 ml 0,01 n Lösung des 4,4′-Dichlor-diphenyl-disulfimids mit 0,01 n NaOH-Lösung bei 24° C

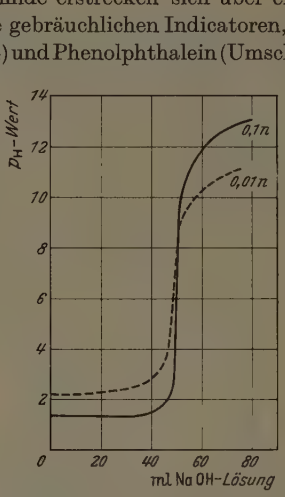


Abb. 2. Titration von je 50 ml Lösung des Diphenyldisulfimids mit NaOH-Lösungen verschiedener Normalität bei 24° C

Da das Natriumsalz des 3,3′-Dinitro-diphenyl-disulfimids in Wasser schwerer löslich ist als das freie Imid, fällt es während der Titration bei Erreichung von etwa p_H 2,5 aus. Wie wir festgestellt haben, stört aber der Niederschlag das Erkennen des Äquivalenzpunktes mit Hilfe der Indicatoren nicht.

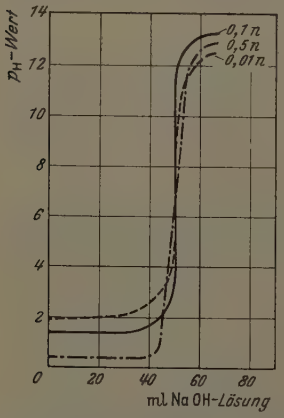


Abb. 3. Titration von je 50 ml Lösung des 3,3′-Dinitro-diphenyl-disulfimids mit NaOH-Lösungen verschiedener Normalität bei 24° C

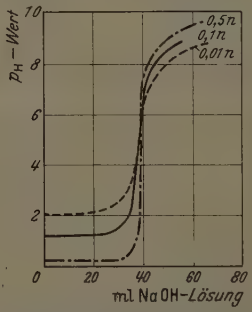


Abb. 4. Titration von je 40 ml Lösung des 4,4′-Dioxy-diphenyl-disulfimids mit NaOH-Lösungen verschiedener Normalität bei 24° C

Die Titrationskurve des 4,4′-Dioxy-diphenyl-disulfimids (Abb. 4) zeigt sehr schön das Vorhandensein zweier phenolischer Hydroxylgruppen.

Bei Neutralisation des Disulfimids befinden wir uns noch im sauren Gebiet (wichtig für die Wahl des Indicators!). Die Neutralisation der phenolischen Gruppen geht dann ohne Kurvensprung vor sich.

Nun bedarf es noch einer Untersuchung der Löslichkeit unserer Disulfimide, da sie nicht so leicht wie Oxalsäure von Wasser aufgenommen werden. Die Dioxy-Verbindung weist natürlich die größte Löslichkeit auf. Aber auch aus der Dinitro-Verbindung lassen sich noch 0,5 n Lösungen herstellen. Die Kurven der Abb. 5 zeigen die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.

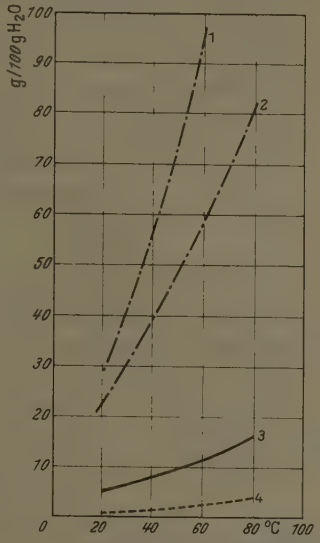


Abb. 5. Löslichkeit von diaromatischen Disulfimiden in Wasser. *1* 4,4′-Dioxydiphenyldisulfimid; *2* 3,3′-Dinitrodiphenyldisulfimid; *3* Diphenyldisulfimid; *4* 4,4′-Dichlordiphenyldisulfimid

Über die Haltbarkeit der Titersubstanzen geben die Tab. 2 und 3 Aufschluß. Es wurden einmal 0,1 n Disulfimidlösungen 30 Tage bei 22° C stehen gelassen und dann unter Verwendung von Methylorange (A) oder Phenolphthalein (B) erneut titriert (Tab. 2). Zum anderen wurden gereinigte Disulfimidkristalle 2—3 Monate liegen gelassen und dann zur Titerstellung von Natronlauge benutzt (Tab. 3 S. 270).

Tabelle 2. *Prüfung der 0,1 n-Disulfimidlösungen auf Titerbeständigkeit*
20 ml 0,1 n NaOH-Lösung titriert mit 0,1 n Disulfimidlösungen. Aufbewahrungszeit der Disulfimidlösungen: 30 Tage. Temperatur 22° C. Indicatoren: A = Methylorange; B = Phenolphthalein

Titriert mit 0,1 n	Indicator	Verbrauch in ml ber.	Verbrauch in ml gef.	Mittelwert in ml	Differenz in ml	Differenz in %
Salzsäure	A	20,00	20,00	20,00	0,00	0,00
	B	20,00	20,00			
Diphenyldisulfimid	A	20,00	20,02	20,01	0,01	0,05
	B	20,00	20,00			
3,3′-Dinitrodiphenyldisulfimid . . .	A	20,00	20,00	20,00	0,00	0,00
	B	20,00	20,00			
4,4′-Dioxy-diphenyldisulfimid . . .	B	20,00	20,02	20,04	0,04	0,20
	B	20,00	20,05			

Wie man aus den Tab. 2 und 3 ersieht, treten Änderungen der Werte praktisch nicht auf und entsprechende Titrationen sind nach längerer Zeit reproduzierbar. Lediglich beim Dioxy-diphenyl-disulfimid streuen die Werte etwas, was auf die bekannte Unbeständigkeit von Phenolen zurückzuführen ist, wie auch die rein weißen Kristalle unseres Präparates beim Aufbewahren langsam gelblich werden, allerdings ohne Änderung des Schmelzpunktes.

Tabelle 3. *Prüfung der kristallisierten Disulfimide auf Beständigkeit*
Kristallisierte Disulfimide benutzt zur Titerstellung einer etwa 0,1 n Natronlauge. Aufbewahrungszeit der festen Disulfimide: 2—3 Monate. Indicatoren: A = Methylorange; B = Phenolphthalein

Urtitersubstanz	1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht mg	Einwaage mg	Indicator	Verbrauch in ml ber. v	Verbrauch in ml gef. v′	v/v′ = F
0,1 n Salzsäure . . .	1,00 ml	20 ml	A	20,00	19,42	1,030
Diphenyldisulfimid	29,74	602,4	A	20,25	19,67	1,029
		587,6	A	19,76	19,68	
		593,4	B	19,95	19,38	
3,3′-Dinitrodiphenyl-disulfimid . . .	38,74	723,2	A	18,67	18,12	1,030
		772,6	A	19,94	19,36	
		798,0	B	20,60	20,00	
4,4′-Dioxydiphenyl-disulfimid . . .	32,93	660,5	A	20,06	19,52	1,029
		663,2	A	20,14	19,62	
		648,6	A	19,70	19,12	

Auf Grund unserer Ausführungen halten wie Diaryl-disulfimide, vor allem das sehr stark saure 3,3′-Dinitro-diphenyl-disulfimid, als Urtitersubstanzen für geeignet. Die Stoffe können die umständlich herzustellenden normalisierten Mineralsäuren und die nicht haltbare kristallisierte Oxalsäure mit Vorteil ersetzen.

Literatur

[1] Behrends, J.: Diss. Halle, 1955. — [2] Helferich, B., u. H. Grünert: Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1131 (1940). — [3] Runge, F., H.-J. Engelbrecht u. H. Franke: Chem. Ber. **88**, 533 (1955).

Professor Dr. F. Runge, Martin-Luther-Universität, Halle (Saale) C 1, Schloßberg 2

Zentral-Analytisches Laboratorium der N.V. Onderzoekingsinstituut „Research" (A.K.U. und damit verbundene Gesellschaften), Arnhem, Niederlande

Einige Beispiele der Verwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie

Von
M. J. Maurice

(Eingegangen am 21. Juni 1957)

Einführung

In der letzten Zeit werden die statistischen Methoden in zunehmendem Maße bei der Interpretation von Analysendaten verwendet (vgl. z.B.[3,5,7,13]). Trotzdem kann nicht gesagt werden, daß die Methoden schon allgemein Eingang in die analytische Chemie gefunden haben, was aber wünschenswert wäre, weil es in manchen Fällen möglich ist, mit Hilfe dieser Methoden zu Folgerungen zu kommen, die in anderer Weise nicht erreicht werden können. So kann man z. B. auf statistischem Wege entscheiden, ob zwei Analysenmethoden die gleichen Resultate ergeben und ob die Genauigkeiten der Methoden verschieden sind oder nicht[9].

In der vorliegenden Arbeit soll an einigen anderen Beispielen der Wert der statistischen Methoden gezeigt werden.

Zuerst wird die Berechnung der in der Spektrophotometrie verwendeten Eichkurven behandelt. Es wird gezeigt, daß es in dieser Weise möglich ist, die Genauigkeit der Methode anzugeben. Zweitens wird die Auswechselbarkeit der in der Spektrophotometrie gebrauchten Küvetten behandelt und danach wird angegeben, wie man aus einer Analyse von Standardabweichungen, die durch mehrere Variationsquellen verursacht werden, feststellen kann, welche Stufe in der Analyse den größten Beitrag zu der Ungenauigkeit liefert (Streuungsanalyse[5]).

Die Eichkurven in der Spektrophotometrie

Bei der Herstellung einer Eichkurve wird meistens eine Gerade durch eine Anzahl gemessener Punkte gezogen. Diese Gerade soll immer durch den Ursprung gehen, weil die Extinktion der Probelösung immer gegen eine Blindlösung gemessen wird, die dieselben Reagentien enthält wie die Probelösung, mit Ausnahme der Verbindung, deren Konzentration ermittelt werden soll. Die Bestimmung einer unbekannten Konzentration geschieht dann graphisch mit Hilfe dieser Eichkurve. Dieses Verfahren hat aber mehrere Nachteile.

Erstens ist es in dieser Weise nicht möglich, die Genauigkeit einer mit dieser Kurve bestimmten Konzentration anzugeben, weil diese Genauigkeit gerade von der Reproduzierbarkeit der Kurve abhängt.

Zweitens ist es nicht möglich festzustellen, ob die Kurve wirklich eine Gerade ist oder davon abweicht.

Letzteres kann nämlich der Fall sein, wenn kein Spektrophotometer zur Verfügung steht und man gezwungen ist, mit einem Filterphotometer zu arbeiten, womit man dann nicht immer bei der Wellenlänge des Extinktionsmaximums messen kann.

Diese Nachteile können überwunden werden, wenn die Kurve nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wird. Die Konzentration C ist dann als fehlerlos zu betrachten, aber die bei einem bestimmten C-Wert gemessene Extinktion E variiert stochastisch infolge eines Meßfehlers. Die Regression der Extinktion auf die Konzentration kann nun nach der genannten Methode berechnet werden. Man erhält also die Gleichung:

$$E' = a + bC \tag{I}$$

wo E' die nach der Gleichung zu einer bestimmten Konzentration gehörende Extinktion ist. Gebraucht man die Kurve für die Berechnung einer unbekannten Konzentration C' aus der gemessenen Extinktion E, so ist folgende Gleichung zu verwenden:

$$C' = \frac{1}{b} E - \frac{a}{b} . \tag{II}$$

Berechnet man die Kurve in der genannten Weise, so gibt es zwei Möglichkeiten:

a) Das Interzept a weicht nicht signifikant (d. h. mehr als zufällig) von Null ab. Ist dies der Fall, dann wird a gleich Null gesetzt und b von neuem berechnet nach

$$b = \frac{\Sigma E_i C_i}{\Sigma C_i^2} = \frac{E_1 C_1 + E_2 C_2 \ldots + E_i C_i \ldots + E_n C_n}{C_1^2 + C_2^2 \ldots + C_i^2 \ldots C_n^2} . \tag{III}$$

b) Das Interzept weicht wohl signifikant von Null ab. Dies kann darauf hinweisen, daß die Kurve keine Gerade ist, was z. B. dadurch verursacht werden kann, daß bei der Bildung der gefärbten Verbindung die Reaktionsbedingungen nicht optimal gewesen sind. Ein Beispiel hierzu ist die Bestimmung des Formaldehyds mittels Chromotropsäure, wobei das Verhältnis Chromotropsäure : Formaldehyd einen großen Einfluß auf die Extinktion hat[2]. Sind aber die Bedingungen gut gewählt und wird trotzdem ein signifikant von Null abweichendes Interzept gefunden, dann ist es manchmal möglich, die Kurve zu berechnen nach

$$E' = a_1 + b_1 C + c_1 C^2 . \tag{IV}$$

Weicht a_1 nun nicht mehr signifikant von Null ab, dann lassen sich b_1

und c_1 von neuem berechnen nach

$$b_{1\text{korr}} = \frac{\Sigma C_i^3 \, \Sigma C_i^2 E_i - \Sigma C_i E_i \, \Sigma C_i^4}{(\Sigma C_i^3)^2 - \Sigma C_i^2 \, \Sigma C_i^4} \qquad \text{(V)}$$

$$c_{1\text{korr}} = \frac{\Sigma C_i E_i \, \Sigma C_i^3 - \Sigma C_i^2 E_i \, \Sigma C_i^2}{(\Sigma C_i^3)^2 - \Sigma C_i^2 \, \Sigma C_i^4} \,. \qquad \text{(VI)}$$

Die Kurve ist brauchbar, vorausgesetzt daß c_1 im Vergleich zu b_1 klein ist, d. h. wenn die Kurve nicht stark gekrümmt ist. Entspricht die Gl. (IV) letzterer Voraussetzung nicht, dann ist sie bei hohen Extinktionswerten nicht zu verwenden.

Es ist empfehlenswert, die C_i-Werte bei der Herstellung der Kurve äquidistant zu wählen und bei jedem C_i-Wert mehrere E-Werte zu bestimmen, weil dadurch die Berechnung von a und b, bzw. a_1, b_1 und c_1 sich sehr vereinfachen läßt, besonders im Falle einer quadratischen Regression.

Vom theoretischen Standpunkt ist es nicht erlaubt, eine in obengenannter Weise berechnete Kurve während längerer Zeit für viele Bestimmungen zu gebrauchen, weil diese Kurve doch eine Schätzung der wirklichen Kurve ist. Die Ungenauigkeit der Kurve kann also nach längerer Zeit systematische Abweichungen veranlassen. Unsere Erfahrung ist aber, daß — wenn die Lösung dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt und die Messungen mit einem guten Spektrophotometer ausgeführt werden — eine aus einer großen Anzahl Messungen, z. B. 30—40, berechnete Kurve derartig genau festgelegt werden kann, daß dieser Fehler zu vernachlässigen ist und wiederholte Bestimmung der Kurve also überflüssig wird.

Eine Gleichung für die Standardabweichung einer mittels der allgemeinen Kurve aus der gemessenen Extinktion E_0 ermittelten Konzentration C_0 läßt sich aus Gl. (II) ableiten[1,4]. Für diese Standardabweichung s_{C_0} wird dann folgende Gleichung erhalten:

$$s_{C_0} = \frac{s_E}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(E_0 - \overline{E})^2}{b^2 \Sigma (C_i - \overline{C})^2}} \,, \qquad \text{(VII)}$$

wo n die Anzahl der Messungen bei der Herstellung der Kurve; m die Anzahl der Messungen, aus denen E_0 als Mittelwert berechnet worden ist; E_0 die Extinktion einer Lösung mit Konzentration C_0; $\overline{E}$ der Mittelwert aller gemessenen Extinktionen bei der Herstellung der Kurve; C_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ die bei der Herstellung verwendeten Konzentrationen; $\overline{C}$ der Mittelwert dieser Konzentrationen und s_E der Meßfehler der Extinktion, berechnet als Standardabweichung, sind.

Es sei bemerkt, daß bei der Ableitung von Gl. (VII) vorausgesetzt wird, daß die Standardabweichung der Extinktion s_E praktisch unabhängig vom E-Niveau ist. Wenn man Extinktionswerte zwischen 0,1 und 1 mißt, wird diese Voraussetzung meistens erfüllt[8].

Weiter darf noch darauf hingewiesen werden, daß, wenn in Gl. (VII) ein theoretischer E_0-Wert substituiert wird, m gleich ∞ wird und also $\frac{1}{m} = 0$. Im Falle, daß es erlaubt ist, in der allgemeinen Gl. (II) a gleich Null zu setzen, läßt sich die Gleichung für die Standardabweichung einer mittels der Kurve ermittelten Konzentration vereinfachen zu:

$$s_{C_0} = \frac{s_E}{b} \sqrt{1 + \frac{E_0^2}{b^2 \Sigma C_i^2}} \,. \qquad \text{(VIII)}$$

Als Beispiel wird hier die spektrophotometrische Bestimmung des Sulfids nach der von Roth[11] angegebenen Methylenblau-Methode angeführt. Die bei der Herstellung der Kurve gemessenen Extinktionswerte sind in der Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1

Konzentration in μg je ml	0,17	0,34	0,51	0,68	0,85	1,02
Extinktion . . .	0,158	0,332	0,469	0,633	0,816	0,94
	0,153	0,348	0,477	0,638	0,817	0,95
	0,162	0,334	0,479	0,637	0,823	0,98
	0,152	0,331	0,474	0,623	0,795	0,95
	0,160	0,337	0,486	0,625	0,793	0,94

Aus Tab. 1 lassen sich die Gl. (I) und die Standardabweichungen von E, a und b berechnen. Mittels des t-Tests wird festgestellt, daß a auf dem 5%-Niveau nicht signifikant von Null abweicht und deshalb wird b nach Gl. (III) berechnet (b_{korr}). Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

$E' = a + bC$			
a	$= 0{,}006$	s_a	$= 0{,}005$
b	$= 0{,}932$	s_b	$= 0{,}008$
b_{korr}	$= 0{,}940$	s_E	$= 0{,}012$

Substituiert man die für s_E, b und ΣC_i^2 gefundenen Werte in Gl. (VIII), dann findet man für die Standardabweichung einer mittels der Kurve ermittelten Konzentration $s_{C_0} = 0{,}016$ μg Schwefel je Milliliter.

Man sieht also, daß es möglich ist, die Genauigkeit einer spektrophotometrischen Methode aus den gemessenen Punkten der Eichkurve zu berechnen.

Die gegenseitige Auswechselbarkeit von Küvetten

Wenn ein neues Spektrophotometer in Gebrauch genommen wird, ist es immer wichtig, festzustellen, ob die dazugehörigen Küvetten gegenseitig ausgewechselt werden können.

Schmidt[12] hat diese Frage durch Verwendung der sogenannten Methode der m-Rangordnungen[6] gelöst. Diese Methode wurde von uns in folgender Weise verwendet.

Mit den mit einer Eisen(III)-chloridlösung gefüllten Küvetten 1, 2 und 3 wurde eine Anzahl Extinktionsmessungen durchgeführt im Vergleich zu Küvette 4, die mit Wasser gefüllt war. Bei acht verschiedenen Wellen-

längen wurden je Küvette 5 Messungen durchgeführt, insgesamt also 120 Messungen. Die Messungen wurden in zufälliger Ordnung durchgeführt, wobei eine Tabelle mit Zufallszahlen verwendet wurde. Die Mittelwerte der bei jeder Wellenlänge gemessenen Extinktionen sind in Tab. 3 gegeben.

Tabelle 3

Wellenlänge / Küvette	405 mμ	410 mμ	415 mμ	420 mμ	425 mμ	435 mμ	445 mμ	454 mμ
1	0,6892	0,5116	0,3764	0,2776	0,2054	0,1064	0,0526	0,0236
2	0,6902	0,5094	0,3754	0,2744	0,1970	0,0978	0,0452	0,0170
3	0,6910	0,5130	0,3776	0,2794	0,2044	0,1054	0,0520	0,0238

Nehmen wir nun an, daß die Küvetten gegenseitig auswechselbar sind. Wenn dann die bei jeder Wellenlänge erhaltenen mittleren Extinktionen nach zunehmender Größe geordnet werden, so muß eine zufällige Permutation der Zahlen 1, 2 und 3 erhalten werden, d. h. für jede Küvette muß die Summe der Rangordnungsnummern ungefähr $8 \cdot \left(\frac{1+2+3}{3}\right) = 16$ sein. Die Rangordnungsnummern, die aus Tab. 3 hervorgehen, sind in Tab. 4 gegeben.

Tabelle 4

Küvette	Rangordnungsnummer								Summe ($= k_t$)
1	1	2	2	2	3	3	3	2	18
2	2	1	1	1	1	1	1	1	9
3	3	3	3	3	2	2	2	3	21

$$\bar{k} = \frac{\Sigma k_i}{3} = \frac{18+9+21}{3} = 16$$

Nun wird die Wahrscheinlichkeit bestimmt, daß die Abweichungen von k_i in Hinsicht auf 16 ($= \bar{k}$) von Zufallsschwankungen herrühren. Ist diese Wahrscheinlichkeit klein, z. B. kleiner als 0,05, so wird die Annahme der gegenseitigen Auswechselbarkeit verworfen. Wir berechnen nun $s = \Sigma (k_i - \bar{k})^2$ und finden: $s = (18 - 16)^2 + (9 - 16)^2 + (21 - 16)^2 = 78$.

Mit Hilfe einer in [6] gegebenen Tabelle wird dann für $n = 3$ und $m = 8$ eine Wahrscheinlichkeit gefunden, die kleiner als 0,01 ist, d. h. die Annahme der Auswechselbarkeit soll verworfen werden. Die Folgerung muß dann auch sein, daß die Küvette 2 nicht mit den Küvetten 1 und 3 ausgewechselt werden darf. Die Küvetten 1 und 3 dürfen wohl gegenseitig ausgewechselt werden, was man aus Tab. 4 ersieht.

Streuungsanalyse

Wenn bei der Ausführung einer Analyse mehrere Stufen notwendig sind, werden im allgemeinen all diese Stufen einen Beitrag zur Gesamtstreuung der Endergebnisse liefern. Im einfachsten Fall von zwei Stufen, deren Beiträge zur Gesamtstreuung additiv und unabhängig voneinander sind, gilt für die Standardabweichung des Endergebnisses

$$s^2_{tot} = s_1^2 + s_2^2, \qquad \text{(IX}$$

wo s_1 und s_2 die Beiträge der Einzelstufen sind. Ganz allgemein gilt also:

$$s^2_{tot} = \Sigma\, s_i^2. \qquad \text{(X)}$$

Sind in Gl. (IX) s^2_{tot} und s_1^2 bekannt, dann läßt sich s_2^2 berechnen:

$$s_2^2 = s^2_{tot} - s_1^2. \qquad \text{(XI)}$$

Dies hat aber nur Sinn, wenn zwischen s^2_{tot} und s_1^2 ein signifikanter Unterschied besteht, der mittels des F-Tests festgestellt werden kann.

Diese Methode kann verwendet werden, um festzustellen, welche Stufen in einer Analyse einen signifikanten Beitrag zu der Ungenauigkeit des Endergebnisses liefern und wie diese Beiträge verteilt sind. Folgendes Beispiel mag dies erläutern.

Zwei Methoden zur Bestimmung des Sulfids werden miteinander verglichen, nämlich die komplexometrische und die jodometrische Methode[10]. Die erste Methode läßt sich in folgende Stufen verteilen: Entwicklung des Schwefelwasserstoffs aus einer sauren Sulfidlösung (dieser Beitrag zur Gesamtstreuung ist s_e), Absorption in einer Kupferacetatlösung (s_a) und Titration des Überschusses an Kupfer mit ÄDTA-Lösung (s_t). Es gilt nun:

$$s^2_{tot} = s_e^2 + s_a^2 + s_t^2. \qquad \text{(XII)}$$

Bestimmt wurden s^2_{tot} durch Ausführung der ganzen Methode, $(s_a^2 + s_t^2)$ durch direkte Zugabe der Sulfidlösung zur Kupferacetatlösung und s_t^2 durch Titration der Kupferacetatlösung mit ÄDTA-Lösung. Die gefundenen Werte wurden in Milligrammen Schwefel ausgedrückt. Wir fanden folgende Werte aus je 24 Bestimmungen:

$$\begin{aligned} s^2_{tot} &= 0{,}059^2 \\ s_a^2 + s_t^2 &= 0{,}034^2 \\ s_t^2 &= 0{,}013^2. \end{aligned}$$

Mittels des F-Tests wird festgestellt, daß es zwischen $(s_a^2 + s_t^2)$ und s_t^2 auf dem 1%-Niveau (einseitig) eine signifikante Differenz gibt und s_a wird berechnet nach

$$\begin{aligned} s_a^2 &= (s_a^2 + s_t^2) - s_t^2 \\ s_a^2 &= 0{,}034^2 - 0{,}013^2 \\ s_a &= 0{,}031 \text{ mg } S. \end{aligned} \qquad \text{(XIII)}$$

Weil auch zwischen s^2_{tot} und $(s_a^2 + s_t^2)$ auf dem 1%-Niveau eine signifikante Differenz nachgewiesen werden kann, so läßt sich auch s_e berechnen:

$$\begin{aligned} s_e^2 &= s^2_{tot} - s_a^2 - s_t^2 \\ s_e^2 &= 0{,}059^2 - 0{,}031^2 - 0{,}013^2 \\ s_e &= 0{,}048 \text{ mg } S. \end{aligned} \qquad \text{(XIV)}$$

Gl. (XII) kann also wie folgt geschrieben werden:

$$s^2_{tot} = 0{,}059^2 = 0{,}048^2 + 0{,}031^2 + 0{,}013^2. \qquad \text{(XV)}$$

Hieraus ergibt sich, daß alle drei Stufen reelle Beiträge zur Gesamtstreuung liefern und daß die Genauigkeit der Methode hauptsächlich durch die Stufe der Schwefelwasserstoffentwicklung bestimmt wird.

Bei der jodometrischen Methode lassen sich folgende Stufen unterscheiden: Entwicklung des Schwefelwasserstoffs aus einer sauren Sulfidlösung (s_e'), Absorption des Schwefelwasserstoffs in einer schwachsauren Zinkacetatlösung (s_a'), Oxydation des Sulfids mit Jod (s_0') und Titration des Jodüberschusses mit Thiosulfatlösung (s_t'). Es gilt also:

$$s'^2_{tot} = s_e'^2 + s_a'^2 + s_o'^2 + s_t'^2. \qquad \text{(XVI)}$$

Folgende Standardabweichungen wurden aus je 24 Bestimmungen gefunden: s'^2_{tot} durch Ausführung der ganzen Arbeitsweise, $(s_o'^2 + s_t'^2)$ durch Zugabe von Sulfid zur sauren Jodlösung und Titration des unverbrauchten Jods mit Thiosulfatlösung und $s_t'^2$ durch Titration von Jodlösungen mit Thiosulfatlösung. Gefunden wurde, ausgedrückt in Milligramm Schwefel:

$$\begin{aligned} s'^2_{tot} &= 0{,}083^2 \\ s_o'^2 + s_t'^2 &= 0{,}030^2 \\ s_t'^2 &= 0{,}014^2. \end{aligned}$$

Es sei bemerkt, daß bei dieser Methode die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs genau so vorgenommen worden ist, wie bei der komplexometrischen Methode.

Deshalb verwenden wir hier den bei der letzten Methode gefundenen s_e-Wert, nämlich 0,048 und setzen also s_e' gleich s_e.

Weil zwischen $(s_o'^2 + s_t'^2)$ und $s_t'^2$ auf dem 1%-Niveau eine signifikante Differenz angenommen werden muß, läßt sich s_o' berechnen:

$$\begin{aligned} s_o'^2 &= (s_o'^2 + s_t'^2) - s_t'^2 \\ s_o'^2 &= 0{,}030^2 - 0{,}014^2 \\ s_o' &= 0{,}027 \text{ mg } S. \end{aligned} \qquad \text{(XVII)}$$

Substitution der gefundenen Werte für s'^2_{tot}, $s_e'^2$, $s_o'^2$ und $s_t'^2$ in Gl. (XVI) und Berechnung von s'_a liefern: $s'_a = 0{,}061$ mg S.

Die für beide Methoden erhaltenen Resultate sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Standardabweichung	komplexometrisch mg S	jodometrisch mg S
s_{tot}	0,059	0,083
s_s	0,048	0,048
s_a	0,031	0,061
s_o	—	0,027
s_t	0,013	0,041

Aus Tab. 5 ergibt sich, daß die größere Streuung der Resultate der jodometrischen Methode in bezug auf die der komplexometrischen Methode hauptsächlich durch den Beitrag der Absorption in der Zinkacetatlösung (s_a') verursacht wird. Auch wird die Gesamtstreuung durch die Stufe der Oxydation (s_o') erhöht.

Man ersieht aus dem angeführten Beispiel, daß es mittels einer Streuungsanalyse möglich ist, festzustellen, welche Stufe bei einer Analysenmethode hauptsächlich für die Streuung der Endergebnisse verantwortlich ist und wo eine Arbeitsweise abgeändert werden soll, damit genauere Resultate erzielt werden.

Zusammenfassung

Es wird über die Verwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie berichtet und einige Beispiele dieser Verwendungsmöglichkeiten werden gegeben. Die Berechnung der Eichkurven in der Spektrophotometrie und die Genauigkeit spektrophotometrischer Methoden, die gegenseitige Auswechselbarkeit von Küvetten und die Streuungsanalyse werden behandelt.

Es wird gezeigt, daß die Streuungsanalyse ein brauchbares Hilfsmittel bei der Feststellung der Einflüsse gesonderter Streuungsquellen auf die Gesamtstreuung ist.

Der Autor dankt der Direktion der N. V. Onderzoekingsinstitutuut „Research" für die Genehmigung, diese Arbeit veröffentlichen zu dürfen.

Literatur

[1] Bennett, C. A., and N. L. Franklin: Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. John Wiley Sons Inc., New York, 1954, S. 222—234. — [2] Bricker, C. E., and H. R. Johnson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 400 (1945). — [3] Hader, R. J., and W. J. Youden: Analyt. Chemistry **24**, 120 (1952). — [4] Hald, A.: Statistical Theory with Engineering Applications. S. 549—551. New York: John Wiley Sons Inc. 1952. — [5] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [6] Kendall, M. G.: Rank Correlation Methods. S. 94. London: Charles Griffin Co. 1955. — [7] Mandel, J., u. F. J. Leisnig, Analyt. Chemistry **29**, 743 (1957). — [8] Maurice, M. J.: Chem. Weekbl. **52**, 93 (1956). — [9] Maurice, M. J.:

Sigma (im Druck, holländisch). — [10] MAURICE, M. J.: diese Z. **157**, 89 (1957). — [11] ROTH, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 239 (1952). — [12] SCHMIDT, R.: Photoelectric Spectrometry Group Bulletin **1952**, No. 5, 115. — [13] WERNIMONT, G.: Analyt. Chemistry **21**, 115 (1949).

Dr. M. J. MAURICE, Dr. J. C. Hartogslaan 30—2, Arnhem, Niederlande

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Ein Spektralverfahren zur quantitativen Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung kleiner Mengen schweren Wassers beschreiben JU. P. DONCOV und A. P. STRIGANOV[1]. Zur Messung dient ein Dreiprismen-Glasspektrograph (ISP-51); die Anregung des Spektrums erfolgt durch einen Hochfrequenzgenerator ohne Elektroden. Die Vergleichlinien sind Hα 6562,8 und Dα 6261,0 Å. Da beim Verdampfen der Probe eine gewisse Fraktionierung erfolgt, wird das Gefäß mit dem Probetropfen (~ 0,02 ml) mit Trockeneis gekühlt und auf $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg evakuiert. Nach Entfernen des Kühlmittels läßt man die gesamte Probe verdampfen und führt die Messung bei 0,3 mm Hg durch. Aus den Messungen wird das Intensitätsverhältnis beider Linien ($\log I_D/I_H$) berechnet. Die Eichkurve, die die Abhängigkeit dieses Verhältnisses von dem Verhältnis der Isotopenkonzentrationen ($\log C_D/C_H$) angibt, verläuft geradlinig unter einem Winkel von fast 45°. Nur bei kleinen Deuteriumkonzentrationen (unter 5%) ist die Kurve schwach gebogen. Die Intensitäten werden je nach Bedarf direkt oder mit einseitiger Stufenabschwächung gemessen. Das Verfahren kann im Bereich 2—80% D_2O angewendet werden. Die relativen Fehler betragen bei kleinem D_2O-Gehalt ± 4%, bei höheren Gehalten etwa ± 0,6%. Die Genauigkeit ist steigerungsfähig, die Messung rasch durchzuführen und nicht kostspielig, Verunreinigungen stören nicht, und eine elektrolytische Verdampfung wird vermieden. Das sind Vorzüge vor der massenspektrometrischen Bestimmung. A. v. WILPERT

Über die photometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd durch Bildung einer gelb gefärbten Peroxyverbindung des Uranylions im alkalischen Medium berichten P. BLANQUET und G. DALMAI[2]. Die Färbung erreicht ihr Maximum sofort nach Reagenszugabe und ist wenigstens 24 Std konstant. 125 mg Ameisen-, Essig-, Wein-, Citronen- und Milchsäure, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isoamylalkohol, Aceton, Methyläthylketon, Acetylaceton, Äthyläther, Isopropyläther stören nicht. 125 mg Formaldehyd und Acetaldehyd lassen die Färbung in 1 Std langsam (etwa 2%) verblassen. Alle organischen Verbindungen und 125 mg Persulfat, organische Peroxyde, Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, Ammoniak und Kalilauge sowie Pyridin verursachen höchstens einen relativen Fehler von 5%, oder, absolut gesehen, 10 μg H_2O_2/25 ml. Die Methode läßt sich gut für die H_2O_2-Bestimmung in Verbrennungsprodukten anwenden. — *Ausführung.* 10 ml Probelösung (mit höchstens 350 μg H_2O_2) werden im 25 ml-Meßkolben mit Reagenslösung (2 g Uranylnitrat + 100 g Natriumcarbonat/l) bis zur Marke aufgefüllt. Die Messung

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 5—9 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
[2] Bull. Soc. chim. France **1957**, 419—422; Sorbonne, Paris.

erfolgt gegen einen Blindansatz bei 380—400 mμ in 10 mm Schichtdicke. Die Einmeßkurve wird mit bekannten Mengen einer H_2O_2-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt bis max. 350 μg H_2O_2/25 ml das Lambert-Beersche Gesetz. H. Pohl

Chromatographie der Alkaliionen auf Asbestpapier. H. J. Arnikar und M. Chemla[1] berichten über chromatographische Trennungen der Alkaliionen auf Asbestpapier mit 0,1 und 1n Salzsäure als Lösungsmittel. — *Verfahrensweise.* 25 cm lange, 1,2 cm breite und 0,02 cm dicke Asbestpapierstreifen einer handelsüblichen Sorte werden zur Entfernung der Verunreinigungen mit Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Die Identifizierung des Lithiums wird flammenphotometrisch, die der anderen mit Hilfe der radioaktiven Isotopen ^{22}Na, ^{42}K, ^{86}Rb und ^{137}Cs vorgenommen. Nach aufsteigendem Chromatographieren werden folgende R_f-Werte in 1n Salzsäure erhalten: *Li 0,99, Na 0,88, K 0,78, Rb 0,73, Cs 0,65.* Die Einwaagen können schwanken von den Spuren der radioaktiven Substanzen bis zu 1 mg. Die R_f-Werte der Natriumionen sind unabhängig von der aufgegebenen Substanzmenge, während die der Caesiumionen mit der Größe der Einwaage variieren. — Vergleichsweise auf mit Ionenaustauscher (Dowex-50) imprägniertem Papier (Schl. & Sch., Whatman) in 0,1 und 1n Salzsäure ausgeführte Trennungen hatten nahezu die gleichen Ergebnisse, was auf die verwandte Struktur zwischen Asbest und dem Ionenaustauschergerüst zurückgeführt wird. D. Jentzsch

Über die gewichtsanalytische Bestimmung der Alkalimetalle in Form ihrer Fluoborate berichten I. G. Ryss und E. L. Nilus[2]. Nach den durchgeführten Versuchen verdampfen Gemische von HF + H_3BO_3 ohne Rückstand, wenn das mol. Verhältnis HF : H_3BO_3 = 4 : 1 oder sogar etwas weniger beträgt (beim Verhältnis bis hinab zu 2,5 : 1 beträgt der unverglühbare Rückstand nur 0,07 mg je g Gemisch). Die Säure HBF_4 ist jedoch beim Abrauchen mit Chloriden der Alkalien derart beständig, daß ein einmaliges Abrauchen der Choride mit ihr genügt, um Alkalichloride restlos in Tetrafluoborate zu verwandeln. Die umgekehrte Umwandlung der Tetrafluoborate in Chloride durch Abrauchen mit Salzsäure erfolgt nur sehr langsam. Nach einmaligem Abrauchen von 0,45 g $NaBF_4$ mit 2 ml konz. Salzsäure werden nur 2—5%, nach 4maligem nur 21—22% in NaCl verwandelt. Noch schwerer ist KBF_4 mit HCl in KCl umzuwandeln. Ähnlich liegen die Verhältnisse mit den anderen Alkalimetallen. Die Umwandlung in Tetrafluoborate erfolgt leichter als die Umwandlung in Sulfate. Das hohe Gewicht von BF_4 gegenüber Cl legt eine indirekte Bestimmung der Alkalien (K + Na) durch Umwandlung der Chloride (Gewicht a) in Tetrafluoborate (Gewicht b) nahe. Desgleichen kann der große Löslichkeitsunterschied der Tetrafluoborate zur Trennung des Na und Li von K, Rb und Cs verwendet werden. Man kann Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate, Nitrite, Borate und Gemische von Boraten und Fluoriden quantitativ in Tetrafluoborate überführen. K-Pentaborat wird mit HF abgedampft; feste Nitrite werden (der stürmischen Reaktion wegen) behutsam (tropfenweise) mit HBF_4 versetzt. Zum Abrauchen werden Pt-Tiegel verwendet. Die Fluoborate sind thermisch verhältnismäßig beständig. Einzig $LiBF_4$ zersetzt sich (sehr langsam) bei 110—150° C, $NaBF_4$ ist bei 200° C beständig (beginnende Zersetzung ab 220° C), das gleiche gilt für K- und $CsBF_4$. Diese lassen sich daher bei 150—170° C zur Gewichtskonstanz trocknen. A. v. Wilpert

---

[1] C. R. Acad. Sci. **244**, 68—70 (1957).

[2] Ž. anal. Chim. **12**, 64—69 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. für Eisenbahntransport u. Metallurg. Inst., Dnjepropetrovsk.

Über die Empfindlichkeit und die Spezifität der flammenphotometrischen Lithiumbestimmung haben N. S. Poluektov, L. I. Kononenko und M. P. Nikonova[1] Untersuchungen mit Hilfe eines aus einem Universal-Monochromator (UM-2), einem Photomultiplier (FEU-19) und einem Spiegelgalvanometer bestehenden Apparates angestellt. Die Prüflösung wird in eine Acetylen-Luftflamme (10 cm Wassersäule) zerstäubt. Gemessen wird die Intensität der Lithiumlinie 670,8 mμ. Die erzielbare Empfindlichkeit beträgt 0,01—0,02 μg/ml Li_2O in der Acetylenflamme; mit Stadtgas können nur 0,5—0,3 μg/ml nachgewiesen werden. Für Erzanalysen beträgt die Nachweisgrenze 0,4—0,1 μg/ml. Der „Spezifitätsfaktor" (eine Zahl, die anzeigt, wievielmal die Ablesung beim Li höher liegt als die Ablesung für ein anderes Element gleicher Konzentration), ist in Anwesenheit von Alkalien und Erdalkalien genügend hoch (> 1000), ausgenommen beim Sr; für anwesendes Natrium wird die hohe Spezifität erreicht durch Einschalten eines zusätzlichen Lichtfilters von Didym- oder hellroten Rubinglas, das die Natriumstrahlung absorbiert. Die Eichkurve verläuft geradlinig für Li-Konz. 0,1—15 μg/ml, darüber hinaus nimmt die Strahlungsintensität langsamer zu als die Konzentration. — *Lithiumbestimmung in Erzen.* Man schmelzt 0,5 g Erz mit 3 g KOH in einer Silberschale oder in einem Eisentiegel 15 min bei 700°C, laugt siedend 15 min mit 50—60 ml Wasser aus, füllt auf 100 ml auf, läßt absitzen oder filtriert und photometriert. Al_2O_3 und SiO_2 stören die Bestimmung auch bei einem Gehalt von 50% in der Probe nicht; SrO stört bis 20% Gehalt nicht, da es als Carbonat oder Oxydhydrat ausgefällt wird. Auch Phosphor stört nicht (bei einem Gehalt von 10% P_2O_5 neben 0,8 u. 4% Li_2O), jedoch kann ein Teil des Lithiums beim Auslaugen der Schmelze als Phosphat im Rückstand verbleiben. Um dies zu verhindern, kann man die Einwaage (auf 0,2 g) herabsetzen oder man schließt die Probe mit Säuren (HF + H_2SO_4) auf, entfernt deren Überschuß, löst in Wasser, setzt 3 g KOH hinzu, siedet, füllt auf 100 ml auf und verfährt weiter wie oben. — Die Methode gestattet, die Lithiumbestimmung in Erzen mit 0,01—4% Li_2O-Gehalt in 50 min auf $\pm$ 2—4% genau durchzuführen. A. v. Wilpert

Kupfer. I. L. Teodorovič und M. A. Andrejeva[2] berichten über neue Versuche zu der potentiometrischen Methode der *Kupferbestimmung in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung*, die schon früher beschrieben worden ist[3]. Beim Titrieren einer Kupfernitratlösung mit 0,0750 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung, deren Titer nach demselben Verfahren mit einer Cu-Lösung bestimmt worden ist, erhält man gute Ergebnisse, unabhängig davon, ob ein Über- oder Unterschuß an NH_3 zur Auflösung des Kupferhydroxydes angewandt wird, der 0,3—0,5 ml gesättigter NH_3-Lösung nicht übersteigt. Ein Vorzug des vorgeschlagenen Verfahrens gegenüber der jodometrischen Cu-Bestimmung besteht darin, daß man (im ammoniakalischen Medium) im Beisein der Oxydationsmittel KJO_3, K_2CrO_4, $NaBrO_3$ und $KClO_3$ titrieren kann, ohne eine Oxydation des Cyanoferrat(II)-ions befürchten zu müssen. Obwohl beigefügtes NH_4NO_3 den Verbrauch an $K_4Fe(CN)_6$ stark steigert, können 0,1 g Cu im Beisein von 1,25—1,50 g NH_4NO_3 und 0,2 g Cu in Gegenwart von 2,5 g NH_4NO_3 unbeschadet titriert werden; der Niederschlag ist jedoch in Anwesenheit von NH_4NO_3 rotbraun statt grüngelb. Bei der Titration des Kupfers in Gegenwart anderer Kationen beobachtet man, daß Ammoniumion (als NH_4NO_3 zugesetzt) in vielen Fällen die Mitfällung anderer Metalle merklich verhütet. Titrationen

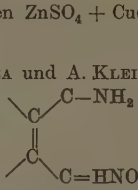
---

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 10—16 (1957). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

[2] Ž. anal. Chim. **12**, 100—104 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentralasiat. Lenin-Univ., Taschkent.

[3] Teodorovič, I. L., und I. K. Leušina, Ž. anal. Chim. 8, 340 (1953); vgl. diese Z. **144**, 129 (1955).

von $ZnSO_4$-Lösungen sowie von Gemischen $ZnSO_4 + Cu(NO_3)_2$ liefern reproduzierbare Werte. A. v. WILPERT

Nach E. PAPAFIL, M. PAPAFIL, R. RALEA und A. KLEINSTEIN[1] gibt *o-Aminobenzaldoxim*, das die Cu-spezifische Gruppe  enthält, mit Kupfersalzen eine intensiv grüne Färbung, die zur *colorimetrischen Bestimmung* von 1—90 μg Cu/ml dienen kann. Die Verdünnungsgrenze ist $1 : 10^6$. Eisen und Kobalt stören, dagegen ist das Verfahren in Gegenwart von Cd, Zn, Ni, Cr, Sb und Mn durchführbar. A. KURTENACKER

J. KINNUNEN und B. MERIKANTO[2] verwenden *zur photometrischen Bestimmung des Kupfers und Nickels* die Reaktion mit *Thiosemicarbazid*. Dieses bildet mit Kupfer einen in stark saurer Lösung beständigen, blauen Komplex und mit Nickel einen weniger gefärbten Komplex, der in saurer Lösung zerfällt. Der Kupferkomplex läßt sich mit Thioharnstoff entfärben. Eisen(III) muß mit Ascorbinsäure reduziert werden. Silber, Cadmium und Zink bilden mit Thiosemicarbazid nur farblose Komplexe. Sehr große Mengen an Kobalt stören durch eine Braunfärbung der Lösung. — *Ausführung der Kupferbestimmung* (0—10 mg Cu/100 ml). Man bringt je eine 20 ml-Portion der Probelösung in zwei 100 ml-Meßkolben, neutralisiert mit Ammoniak, versetzt mit je 5 ml Schwefelsäure (1 : 1), 50—100 mg Ascorbinsäure und in einem Meßkolben mit 3 ml 1,5%iger Thiosemicarbazidlösung. Beide Meßkolben füllt man mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 570 mμ in 4 cm-Zellen. — *Ausführung der Nickelbestimmung.* (5—70 mg Ni/100 ml). Die wenigstens 5 mg Nickel enthaltende Probelösung neutralisiert man in einem 100 ml-Meßkolben mit Ammoniak, versetzt mit 6 ml 10%iger Essigsäure, 50—100 mg Ascorbinsäure und je 0,5 ml gesättigter Thioharnstofflösung je mg etwa anwesenden Kupfers. Man fügt 50 ml 1,5%iger Thiosemicarbazidlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert gegen Wasser bei 585 mμ. K. BRODERSEN

Die papierchromatographische Bestimmung von Spuren Silber und Quecksilber gründet T. E. BRAUN[3] auf die hemmende Wirkung, die Ag^+- und Hg^{2+}-Ionen auf die Reaktion zwischen Cer(IV)-sulfat, Natriumarsenit und Natriumjodid ausüben. — *Ausführung.* An das untere Ende des Papiers bringt man 1 Tr. NaJ-Lösung mit 0,5 μg J^- und setzt nach dem Eintrocknen die Probelösung darauf. Man läßt trocknen, taucht dann das untere Ende des Papiers in die Reagenslösung (s. u.) und läßt, wenn die Lösung das obere Ende erreicht hat, wieder trocknen. Auf dem Papier folgt auf eine gelbe Zone (Ce^{IV}) eine farblose (Ce^{III}), deren Länge umgekehrt proportional dem Silber- bzw. Quecksilbergehalt ist. Die Erscheinung ist im UV-Licht deutlicher. Durch Vergleichsversuche mit Lösungen, die 0,005—0,05 μg Ag^+ bzw. Hg^{2+} enthalten, ist der Gehalt quantitativ zu ermitteln. — Zur Darstellung des Reagenses löst man 10 g Cer(IV)-sulfat in 100 ml warmer 1 n Schwefelsäure und filtriert. Ferner löst man 5 g As_2O_3 in 7 ml 30%iger Natronlauge, verdünnt mit 1 n Schwefelsäure zum Liter und mischt die beiden Lösungen mit 1 n Schwefelsäure im Verhältnis 1 : 1 : 2,5. G. DENK

---

[1] An. Ştiinţ. Univ. Iaşi, S. N., Sect. 1, **1**, 287—293 (1955) [Rumänisch]. (Nach der franz. Zus.fass. refer.)

[2] Chemist-Analyst **45**, 103—105 (1956); Outokumpu Oy, Metallwerke, Pori (Finnl.).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 128—130. Inst. Médico-Pharmaceutique Targu-Mures (Rumänien).

Beryllium. Nach S. I. Gusev, V. I. Kumov und Je. V. Sokolova[1] eignet sich der bereits für die Mg- und Cu-Bestimmung[2] als Fällungsreagens vorgeschlagene *β-Hydroxy-α-naphthaldehyd* (HNA) auch als Reagens zur *gewichtsanalytischen Halbmikrobestimmung von Beryllium. — Ausführung.* Die zu untersuchende Chlorid- oder Sulfatlösung von Beryllium (enthaltend 1 mg Be/ml) soll mit dem 5fachen der theoretischen Menge Fällungsreagens versetzt werden und nach der Fällung nicht weniger als 50% Äthanol enthalten. Man fügt zu je 1 ml Prüflösung 5 ml 2%iger alkoholischer HNA-Lösung und 4 ml Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt 1n Ammoniak bis zum deutlichen Geruch zu. Der grünlichgelbe Niederschlag wird nach 25—30 min abfiltriert (Glasfilter Nr. 2 oder 3), mit 50%igem Äthanol gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Be beträgt 0,02565. Die absoluten Fehler liegen (bei 2—4,5 mg Be) unterhalb +0,1 mg Be. In Anwesenheit von Cu-, Fe- und Al-Salzen wird zur Maskierung eine ausreichende Menge des Dinatriumsalzes der Äthylendiaminotetraessigsäure (ÄDTA) zugesetzt, welches nicht nur die genannten Metalle, sondern auch andere Ionen (Ca, Mg, Cd, Zn u. a.) in Lösung hält. — *Berylliumbestimmung in Berylliumbronze.* Man löst 0,15 g Bronze in Salpetersäure (1 : 1), neutralisiert mit 10%iger NH_3-Lösung, löst die Trübung in einigen Tropfen konz. Salzsäure, setzt dann 7—8 ml 15%iger ÄDTA-Lösung, 25 ml HNA-Lösung und Wasser bis zum Gehalt von 50% Alkohol hinzu und verfährt weiter wie oben. Die Resultate stimmen untereinander auf wenige Hundertstel Prozente (bei einem Gehalt von etwa 1,5% Be) überein. — Zur Herstellung der ÄDTA-Lösung werden 15 g Dinatriumsalz mit etwas Wasser angerührt, mit konz. NH_3-Lösung (tropfenweise) aufgelöst, auf 100 ml verdünnt, filtriert und mit konz. Salzsäure bis zur Rosafärbung (Methylrot) versetzt. A. v. Wilpert

J. Schubert, A. Lindenbaum und W. Westfall[3] beschreiben *ein Verfahren zur schnellen quantitativen Abtrennung von Spuren Beryllium* mit Hilfe eines Kationenaustauschers. Beryllium bildet bei p_H 3,0—4,5 mit Sulfosalicyl- oder Gentisinsäure stabile Komplexe und läßt sich glatt von Cu^{++}, UO_2^{++} und Ca^{++} trennen, welche unter den gleichen Bedingungen nicht komplex gebunden werden. Zur Trennung benutzt man Dowex 50 (H-Form) und eluiert mit 0,02 m Sulfosalicylsäure, die mit Ammoniak auf p_H 4,2 eingestellt worden ist. Nach der Entfernung von Beryllium können die restlichen Kationen mit Salz- oder Schwefelsäure oder mit Salicylsäure bei $p_H > 4{,}5$ eluiert werden. Der Nachweis der quantitativen Trennung von Spuren Beryllium von 20 mg Calcium erfolgte mit Hilfe radioaktiv markierter Substanzen. — Rückstände, welche durch Verglühen gewonnen worden sind, löst man zur Analyse durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Größere Mengen Calcium werden in einer Vortrennung ohne Berylliumverluste abgetrennt, um eine unnötig große Kapazität der Säule zu vermeiden. H. Garschagen

Magnesium. *Die amperometrische Bestimmung mit Pontachromviolett SW* gelingt, wenn Bedingungen eingehalten werden, unter denen der Komplex solchen anderer Kationen gegenüber ausreichend beständiger ist. J. A. Dean und H. A. Bryan[4] haben gefunden, daß sich ein Äthylendiaminzusatz hierfür eignet. Sie geben folgende *Arbeitsvorschrift* an[5]: Kalksteinproben mit 20—200 mg Mg werden mit 12 m Salz-

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 55—58 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst., Molotow.

[2] Gusev, S. I., u. Mitarb.: Ž. anal. Chim. **10**, 350 (1955); **11**, 303 (1956); vgl. diese Z. **152**, 278 (1956); **155**, 278 (1957).

[3] Chimia (Zürich) **11**, 50—51 (1957). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA).

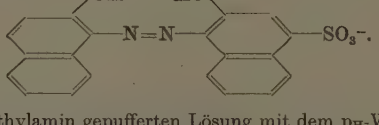
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 180—185 (1957). Univ. Knoxville, Tenn.

[5] Vgl. dazu J. A. Dean und H. A. Bryan: Anal. chim. Acta **16**, 87, 94 (1957); vgl. diese Z. **158**, 211, 212 (1957).

säure gelöst, durch einen Glasfiltertiegel wird von etwaigen Rückständen abfiltriert, mit 1 m Salzsäure nachgewaschen und sämtliches Filtrat auf 1 Liter aufgefüllt. Zur Titration werden 10 ml Pontachromviolettlösung (0,5 g je Liter) mit 1,5 ml Piperidin und 2 ml Äthylendiamin vermischt und mit 6 m Salzsäure auf den p_H-Wert 11,0 eingestellt. Mit Wasser zu 20 ml ergänzt wird mit Stickstoff entlüftet und mit der magnesiumhaltigen Lösung bei —0,60 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode amperometriert. Nach jeder Zugabe wird 30 sec Stickstoff hindurchgeleitet und weitere 30 sec bis zur Ablesung des Diffusionsstroms der Pontachromviolettstufe gewartet. Ni, Zn, Fe^{II} und Co^{II} in dem Mg-Gehalt gleichen Mengen werden völlig maskiert. Th, Fe^{III}, Cr^{III}, Al, Sn und Pb adsorbieren als Fällung bei p_H 11 Farbstoff und rufen je nach Gehalt Fehler hervor. Hg, Ag, Fe^{III}, Cu und CrO_4^{2-} werden bereits bei edleren Potentialen reduziert und müssen entfernt sein. Bromid, Fluorid, Jodid und Phosphat sind in 10fachem, Cd, Sr und Nitrat sogar in 20fachem Überschuß ohne Einfluß auf das Resultat, das mit einem mittleren Fehler von 1% erhalten wird. Ba und Ca sind bis zum 5fachen bzw. doppelten Gehalt an Magnesium zulässig. K. Cruse

Calcium. V. I. Kuznecov und V. A. Michailov[1] empfehlen als neuen *Indicator für die komplexometrische Calciumbestimmung* den Farbstoff *Scharlach-Lack C* (*das Trinatriumsalz der* 1-o-*Carboxyphenylazo*-2-*naphthol*-3,6-*disulfosäure*, das leicht durch Diazotieren von Anthranilsäure und Kuppeln mit R-Salz herzustellen ist). Die Verbindung, die mit Calciumsalzen in alkalischer Lösung spezifisch unter Gelbfärbung reagiert, ist bereits von T. Ashizawa[2] zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Calcium vorgeschlagen worden. Die Nachweisempfindlichkeit von Ca beträgt 10 μg Ca/ml, sie kann durch Zusatz von Aceton oder Alkohol (10%) auf 5 μg/ml gesteigert werden. Als Indicator verwendet man für 100 ml Titrationsvolumen 1 ml einer 0,35%igen wäßrigen Farbstofflösung, der man zur Verschärfung des visuellen Farbumschlags das gleiche Volumen 0,02%iger wäßriger Methylenblaulösung zusetzt. Die Calciumtitration mit ÄDTA-Lösung wird mit dem neuen Indicator ebenso durchgeführt wie die Titration mit dem Murexidindicator; für Ca-Mengen von 1,5—60 mg Ca im Volumen von 100 ml ergeben sich mit beiden Indicatoren die gleichen Resultate. In Gegenwart von Magnesium titriert man in 0,1 n NaOH-Lösung. Das Titrationsende wird am besten bei Verwendung von Vergleichslösungen (Ca-freie Lösung der Reagentien und des Indicators) erkannt. Gegenüber Murexid zeichnet sich der neue Indicator durch größere Beständigkeit aus. Er ist außerdem billiger und leichter herzustellen. A. v. Wilpert

Ein weiterer Indicator für *die komplexometrische Bestimmung von Calcium neben Magnesium* ist das von G. P. Hildebrand und C. N. Reilley[3] vorgeschlagene *Calcon* mit der Formel



In einer durch Diäthylamin gepufferten Lösung mit dem p_H-Wert 12,5 schlägt die Farbe am Äquivalenzpunkt von Rosa über Purpur nach Blau um. Der Indicator tritt mit Ca im Molverhältnis 1 : 1 zu einer Komplexverbindung zusammen. — Die

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 59—63 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau.

[2] Vgl. Analyt. Chemistry **28**, 562 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 258—264 (1957). Univ. Chapel Hill, N.C. (USA).

Stabilitätskonstanten für die Verbindungen mit Ca, Mg und Zn wurden zu $10^{5,6}$, $10^{7,7}$ und $10^{12,5}$ bestimmt. — *Ausführung.* Die annähernd neutralisierte Probelösung versetzt man mit 5 ml Diäthylamin und 4 Tr. Calconlösung (0,2 g in 50 ml Methanol) und titriert unter Rühren mit einer Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat bis zum Umschlag nach rein Blau. — Die Summe von Calcium und Magnesium wird wie üblich gegen Eriochromschwarz T titriert.

Als neues Komplexon für die Titration von Calcium bei Gegenwart von Magnesium empfehlen R. W. Schmid und C. N. Reilley[1] *Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N′-tetraessigsäure* [= $(HOOC\text{-}CH_2)_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(CH_2\text{-}COOH)_2$], durch welches Calcium bevorzugt komplex gebunden wird. Die Summe von Calcium und Magnesium wird mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat ermittelt. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt dann den Gehalt an Mg. Die Endpunkte werden potentiometrisch mit einer Quecksilberelektrode angezeigt. Bei den Titrationen muß eine kleine Menge des Hg-Salzes des jeweils verwendeten Chelats zugesetzt werden. — Die log *K*-Werte für die Komplexe von Äthylendiamintetraessigsäure mit Hg^{II}, Ca, Sr, Ba und Mg werden bei 25° C in 0,1 m Lösung zu 23,8; 10,7; 8,1; 8,0 und 5,4 gefunden. — *Ausführung.* Die Titrationen von Ca + Mg und Ca allein werden in gleicher Weise ausgeführt. Zur Lösung gibt man genügend N,N′,N″-nitrilotriäthanol als Pufferlösung, die mit Salpetersäure auf p_H 8,5 eingestellt wird und 1 Tr. der entsprechenden Quecksilberkomplexonatlösung (s. unten) und verdünnt auf etwa 50 ml. Dann läßt man die 0,01—0,1 m Maßlösung langsam zufließen, wobei gegen Ende nach jeder Zugabe etwa 10 sec bis zur Ablesung gewartet wird. — Zur Darstellung der 0,01 m Lösungen von Quecksilberäthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N′-tetraacetat und der täglich frisch zu bereitenden von Quecksilberäthylendiamintetraacetat mischt man äquivalente Mengen von Quecksilbernitrat mit den Komplexbildnern. G. Denk

Zink. *Eine neue Methode zur direkten Bestimmung von Ultramikromengen (bis zu 0,1 μg) Zink auf Papier* beschreiben A. Lacourt und P. Heyndryckx[2] in Ergänzung zu den früher für Kobalt und Kupfer[3] entwickelten Verfahren. Die Bestimmungen können mit oder ohne vorheriges Chromatographieren durchgeführt werden. — Die Chromatographie erfolgt auf Whatman-Papier Nr. 4 bei 76% Feuchtigkeit mit frisch destilliertem Methyläthylketon und die Entwicklung der Flecken wird mit Oxinacetat oder Dithizon (letzteres ist empfindlicher) vorgenommen. Dabei zeigt sich, daß nur zwischen dem Volumen der aufgegebenen Probe und der Stellung des Fleckens, nicht aber der Dimension des Fleckens eine Proportionalität besteht. Zwischen der Konzentration an Zink in der Probe und der Dimension des Fleckens besteht Proportionalität. — Als *quantitative Bestimmungsverfahren für das Zink* werden die *komplexometrische Titration* und *die spektrophotometrische Bestimmung* in Betracht gezogen. Die *komplexometrische Titration* mit 0,01 m ÄDTA-Lösung und Eriochromschwarz T als Indicator[4] gibt in Lösungen mit Zinkgehalten von 3,7 und 10 μg Zn brauchbare Resultate, wenn man mit Vergleichslösungen zur Festlegung des Titrationsendes arbeitet. Wendet man das Verfahren auf die Zn-Bestimmung (3—10 μg) nach dem Chromatographieren reiner oder Cu- und Co-haltiger Zinklösungen an, so ergeben sich beträchtliche Blindwerte, die die Erfassung der hier in Betracht kommenden kleinen Zinkgehalte unmöglich machen. — *Die*

[1] Analyt. Chemistry **29**, 264—268 (1957).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1685—1704. Freie Univ. Brüssel (Belgien).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1211, 1389, 1621; vgl. diese Z. **154**, 41, 369 (1957); **158**, 124 (1957).

[4] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53).

spektrophotometrische Bestimmung ist bereits früher beschrieben worden[1]. Sie wird ausgeführt bei 520 mμ, wobei der Nullpunkt der optischen Skala auf einer zinkfreien, jedoch mit Puffer- und Dithizonlösung behandelten Stelle einjustiert wird, wodurch bessere Ergebnisse erhalten werden als bei Verwendung des unbehandelten Papieres. — Entwicklung der Flecken: Die Zinklösung wird auf das Papier aufgebracht, es wird 10 min unter einer Infrarotlampe getrocknet, mit Pufferlösung (1 m Ammoniumacetatlösung, versetzt mit gleichen Volumenteilen Essigsäure) besprüht, wiederum 15 min getrocknet, anschließend mit dem Dithizonreagens behandelt und 15 min unter der Infrarotlampe erneut getrocknet. Nach 30 min wird der Farbfleck im Beckman-Spektrophotometer gemessen. Untersuchungen über die Beständigkeit der Farbflecken zeigen innerhalb von 90 min keine störenden Veränderungen, während die Ergebnisse nach 24 Std wesentlich von den ersten abweichen. Die Messungen ergeben sowohl für chromatographierte als auch nicht chromatographierte Flecken lineare Eichkurven. Im Bereich von 0,1—3 μg Zink ändert sich die Reproduzierbarkeit von 0,29 auf 0,09%. Auf die Möglichkeit, die Nachweisgrenze zu noch kleineren Zinkmengen zu verschieben, wird hingewiesen.

D. Jentzsch

Zur amperometrischen Bestimmung geringer Mengen Quecksilber(II) mit Tetraphenylarsoniumchlorid müssen die von I. M. Kolthoff und R. A. Johnson[2] angegebenen Versuchsbedingungen nach Versuchen von O. Menis, R. G. Ball und D. L. Manning[3] geändert werden, um optimale Ergebnisse zu erhalten. Insbesondere werden sehr viel geringere Fehlerbreiten erhalten, wenn in 0,4 m Salpetersäure amperometriert wird. Auf die Bildung eines 1 : 1 Reaktionsprodukts bezogen liegt der Fehler dann bei Proben zwischen 0,025 und 2,5 mg Quecksilber und bei Titration mit 0,0119 m Tetraphenylarsoniumchloridlösung bei 3%, während bei Titration in 2 m Natriumchloridlösung Fehler bis zu 11% auftreten. In salpetersaurer Lösung ist der Äquivalenzpunkt sogar vom Säuregehalt weitgehend unabhängig. Erst bei $>1{,}5$ m Salpetersäure gibt sich eine Auflösung des Quecksilbertropfens deutlich durch Fehler zu erkennen. Es kann bei einem Potential der Tropfelektrode zwischen $+0{,}1$ und $-0{,}8$ V titriert werden (in Chloridlösung nur zwischen $-0{,}1$ und $-0{,}8$ V). Wird bei 0 oder $-0{,}1$ V gearbeitet, dann macht sich ein Sauerstoffgehalt nur wenig bemerkbar. Abweichungen bei höherem Chloridgehalt (2,5—3 m) sind auf Bildung einer (2 : 1)-Verbindung zurückzuführen. Obwohl das 1 : 1-Produkt $(C_6H_5)_4AsHgCl_2NO_3$ ziemlich löslich ist, bleibt seine Dissoziation unter den gewählten Bedingungen so gering, daß ein einwandfreier Äquivalenzpunkt ermittelt werden kann.

K. Cruse

Spektralphotometrische Bestimmung von Gallium mit Aluminon. Gallium kann nach É. Rinck und P. Feschotte[4] mit Aluminon spektralphotometrisch bestimmt werden. Die störenden Elemente Eisen, Aluminium, Beryllium u. a. müssen vorher entweder durch Extraktion des Galliums mit Äther aus 6 n Salzsäure[5] oder durch Ausschütteln des Galliums als Oxinat mit Chloroform[6] entfernt werden. Nach einer eingehenden Diskussion über den Einfluß des p_H-Wertes, der Konzentration und des

[1] Lacourt, A., und P. Heyndrycks: Chem. Age **1956**, June 2; vgl. diese Z. **154**, 354 (1957).

[2] J. electrochem. Soc. **98**, 231 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 245—248 (1957), Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[4] Bull. Soc. chim. France **1957**, 230—234. Lab. Chim. Appl., Fac. Sci., Paris.

[5] Bradacs, L. K., F. Feigl und F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 269 (1954); vgl. diese Z. **145**, 207 (1955).

[6] Lacroix, S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 167 (1948); vgl. diese Z. **131**, 53 (1950).

Alters des Reagenses, der Temperatur und eines Stabilisators für den Farblack geben die Verff. folgende *Arbeitsvorschrift* an. Nach der Abtrennung der störenden Elemente wird zunächst ein aliquoter Teil der Probe, die bis zu 50 μg Gallium enthält, gegen Bromphenolblau mit Natronlauge neutralisiert. Man wiederholt diese Neutralisation mit einem gleichen Anteil, aber ohne Zusatz des Indicators und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Zu 20 ml dieser Lösung gibt man dann 20 ml Pufferlösung (Acetatpuffer: 120 ml Eisessig + 11 g Natriumhydroxyd auf 1 Liter auffüllen; p_H-Wert 3,8 $\pm$ 0,02) und 50 ml 0,1%ige wäßrige Aluminonlösung. Nach 20 min wird die Extinktion bei 525 mμ gegen eine Lösung mit derselben Puffer- und Reagenskonzentration gemessen, und der Gehalt aus einer Eichkurve, die in gleicher Weise hergestellt ist, entnommen. Bei 25 μg Gallium (2 cm-Küvetten) beträgt der Fehler 1—2%, wenn die Temperatur genau konstant gehalten wird. Das Beersche Gesetz ist nicht erfüllt. Die Verff. benutzen für die optischen Messungen das Spektralphotometer Jean-Constant. Weiterhin enthält die Arbeit eine Diskussion über die Zusammensetzung des Gallium-Aluminon-Farblackes (Methode nach Job) in Abhängigkeit vom p_H-Wert. H. Specker

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung des Indiums beschreiben N. V. Axelrud und V. B. Spivakovski[1]. Versuche zeigen, daß man Indium in einer 0,1 n HCl- oder KCl-Grundlösung ohne Störung durch Fe^{2+} oder geringe Mengen von Pb^{2+} Sn^{2+} und Tl^{+} polarographisch bestimmen kann, jedoch stört dabei Cd^{2+}. Eine glatte Trennung von Cd^{2+} ist aber in 4 m KBr-Lösung möglich. Die Indiumbestimmung gelingt in diesem Falle selbst neben dem 200fachen Cd-Überschuß, doch stören hier die Ionen Fe^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, As und Tl^{+}. Liegt In nur in geringer Menge vor, so kann man es mit ZnO fällen und damit zugleich von einem Teil der störenden Beimengungen befreien. — *Ausführung.* Der Prüfstoff wird in 50 ml Schwefelsäure (1 : 3), 10 ml konz. Salzsäure und 0,2 g Hydrazinsulfat (oder -chlorid) gelöst und die Lösung fast zur Trockne gedampft, wobei As, Se und Te z. T. entfernt werden. Man kocht den Rückstand 10—15 min mit etwa 50 ml Wasser und filtriert von SiO_2, $PbSO_4$ und basischem Sn-Salz ab, verdünnt auf 200 ml, erhitzt zum Sieden und fügt portionsweise feines ZnO bis zur Neutralreaktion gegen Methylorange und noch etwas mehr hinzu, läßt noch 10 min sieden, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und löst in heißer Salzsäure (1 : 1). Man engt das Filtrat ein, setzt 100—150 mg Aluminiummetall hinzu, wodurch das Fe reduziert und der As-Rest entfernt wird (die Gelbfärbung verschwindet fast ganz). Nach Auflösen des Aluminiums wird noch 10 min erhitzt, dann kühlt man ab und polarographiert nach Zusatz von KBr bis zur Konzentration von 4 Mol Tl. (Vor dem Polarographieren sind größere Cu-Mengen durch Schütteln mit Fe-Pulver zu entfernen.) — Enthält die Probe wenigstens 0,1% In (0,1 g/Liter), nicht mehr als die 200fache Menge Cd und nicht über 10—15% des In-Gehaltes an Tl, so kann die Fällung mit ZnO unterbleiben. Man löst in diesem Falle 1 g Probe in 20 ml Schwefelsäure (1 : 3) + 5 ml konz. Salzsäure, kocht mit 20—25 ml Wasser auf, verdünnt zur Marke (100 ml) und schüttelt einige ml der Lösung 2—4 min lang mit etwa 0,5 g Fe-Pulver, wodurch Cu, As und O_2 entfernt werden sowie Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird. Man filtriert einen Teil dieser Lösung durch ein trocknes Filter und setzt 0,5 ml 4 m KBr-Lösung zu; bei Gelbfärbung muß die Reduktion mit nochmals 0,5 g Fe wiederholt werden (meistens genügt jedoch das einmalige Schütteln mit Fe-Pulver). Nach vollendeter Reduktion wird ein aliquoter Teil der durch das trockne Filter filtrierten Lösung polarographiert, wobei als Grundlösung wiederum die 4 m KBr-Lösung dient (angesäuert mit 1—2 Tropfen konz. Salzsäure je 50 ml der KBr-Lösung). Beleganalysen zeigen, daß

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 78—82 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Akad. Wiss. UkrSSR, Inst. für allg. u. anorg. Chem., Kiew.

die maximalen Fehler, sowohl nach der Fällung mit ZnO als auch ohne diese, den Betrag von 4% (relativ) nicht übersteigen. Der Diffusionsstrom ist in seiner Wellenhöhe der Konzentration des Indiums proportional. A. v. WILPERT

Die Bestimmung von Cer(III) durch Titration mit Hexacyanoferrat(III)-lösung läßt sich nach Versuchen von G. W. LEONARD, H. J. KEILY und D. N. HUME[1] zuverlässig mit amperometrischer Endpunktsanzeige ausführen, die der potentiometrische Endpunktsbestimmung gegenüber vor allem dann Vorteile besitzt, wenn ein hoher Cer(IV)-gehalt vorliegt. Am besten sind die Ergebnisse bei Titration in 3,6 m Kaliumcarbonatlösung an der rotierenden Platinelektrode bei 0 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode, nach Entfernen des Sauerstoffs mit Stickstoff (10—15 min) und Zugabe der ebenfalls mit Stickstoff behandelten Probelösung. Zweckmäßig wird in Stickstoffatmosphäre titriert. Auch die Maßlösung soll von Sauerstoff befreit sein. 1—10 mg Cer(III) können auch neben dem 100fachen Gehalt an Cer(IV) auf im Mittel 0,5% genau bestimmt werden. K. CRUSE

Zur volumetrischen Cyanidbestimmung mit Nickelsulfatlösung verwendet K. S. BHATKI[2] das *Resacetophenonoxim als Indicator*. Man erhält beim Äquivalenzpunkt einen grüngelblichen Niederschlag oder eine Trübung. Es stören: Kobalt, Kupfer, Zink und andere Metalle, die Cyanidkomplexe bilden. — *Ausführung.* Zur auf 75 ml verdünnten, cyanidhaltigen Probelösung gibt man 10 g Natriumacetat sowie 10 Tropfen einer 2%igen Lösung des Indicators in 40%igem Alkohol und titriert mit 0,1 n Nickelammoniumsulfatlösung. Es bildet sich der Komplex $K_2(Ni[CN]_4)$. — Die umgekehrte Titration eignet sich zur *Nickelbestimmung.* K. BRODERSEN

Zur Bestimmung des Germaniums neben großen Mengen Silicium, Eisen, Arsen und anderen Elementen eignet sich nach Z. F. ŠACHOVA, R. K. MOTORKINA und N. N. MALTSEVA[3] die Abtrennung durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff aus stark salzsaurer Lösung entsprechend den Angaben von W. A. SCHNEIDER jr. und E. B. SANDELL[4]. Die Trennung gelingt von großen Mengen Fe^{3+}, Fe^{2+} und vom 1000fachen Überschuß an SiO_2. Anwesendes As^{III} oxydiert man mit einigen Kristallen $KClO_3$ zu As^{V} und extrahiert erst nach 10—15 min das $GeCl_4$ mit CCl_4. Das Germanium wird schließlich als Germanomolybdänsäure photometriert. — *Ausführung.* Die Prüflösung wird mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt, mit Wasser auf 25 ml verdünnt und gekühlt (um Verflüchtigung von $GeCl_4$ zu verhüten); dann setzt man 10 ml CCl_4 hinzu und schüttelt 2 min. Bei einem Gehalt von 0,001—0,01 mg GeO_2 genügt eine Extraktion, bei 0,1—10 mg GeO_2 sind 3 Extraktionen erforderlich. Den Extrakt wäscht man in einem anderen Scheidetrichter einmal mit 5 ml 9 n Salzsäure aus (in Gegenwart von Fe ist ein vielfaches Waschen mit der Säure erforderlich). Darauf reextrahiert man das $GeCl_4$ aus der CCl_4-Lösung durch Schütteln (2 min) mit 6 ml Wasser (bei größeren Mengen — 0,1 bis 10 mg — zweimal), versetzt die wäßrige $GeCl_4$-Lösung im Meßkolben mit 10 ml 5%iger NH_4-Molybdatlösung und 5 ml 2 n Schwefelsäure, verdünnt zur Marke (100 ml) und mißt die optische Dichte der gelben Lösung bei 428 mμ. Die Eichkurve verläuft geradlinig. Geringe Mengen ($< 0{,}1$ mg GeO_2/50 ml) werden vor dem Photometrieren mit Isoamylalkohol aus 1 n schwefelsaurer Lösung extrahiert. — Beleganalysen illustrieren die Güte der Trennung des Germaniums von Fe und Si. A. v. WILPERT

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 185—188 (1957). Inst. Technology, Cambridge, Mass. (USA).

[2] Analyst **82**, 24—26 (1957). Atom. Energ. Establ. und Tata Inst., Bombay (Indien).

[3] Ž. anal. Chim. **12**, 95—99 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Lomonosov-Univ., Moskau.

[4] Mikrochim. Acta **1954**, 263; vgl. diese Z. **144**, 362 (1955).

Ein komplexometrisches Verfahren zur Zinnbestimmung wird von J. Jankovský[1] beschrieben. Die Zinn(IV)-lösung wird bei p_H 5 mit einem Überschuß an Äthylendiamintetraacetat- (ÄDTA)-Lösung versetzt, der unverbrauchte ÄDTA-Rest wird mit Zinksalzlösung unter Verwendung von *Brenzcatechinviolett als Indicator* zurücktitriert. Das Reaktionsende wird durch das Auftreten der blauen Zinnfärbung mit Brenzcatechinviolett angezeigt. Das Zinn wird nämlich durch den ersten überschüssigen Tropfen Zinklösung aus seinem ÄDTA-Komplex verdrängt und damit fähig, mit dem Indicator zu reagieren. Die Zinnbestimmung wird durch die üblichen anorganischen Anionen, ferner durch Alkali-, Erdalkaliionen, Ag^+, Tl^+, Sb^V und kleine Mengen Hg^{2+} und Be^{2+} nicht gestört. Dagegen stören PO_4^{3-}, F^-, Tartrat, Citrat, Oxalat und viele Schwermetalle. Neben gewissen Schwermetallen, die mittitriert werden, ist eine Differenzbestimmung des Zinns möglich (s. u.). — *Ausführung.* Man versetzt die Zinn(IV)-lösung mit einer überschüssigen Menge 0,05 m ÄDTA-Lösung, gibt 2 ml Eisessig zu und neutralisiert mit Ammoniaklösung (1 : 1) bis zum Farbumschlag von zugesetztem Metanilgelb oder Thymolblau. Dann bringt man durch Zugabe von 10 ml 3 m Natriumacetatlösung auf p_H 5, verdünnt zu etwa 100 ml, erwärmt auf 70—80° C, fügt 5 Tr. 0,1%ige Brenzcatechinviolettlösung zu und titriert langsam mit 0,05 m Zinkacetatlösung bis zur Blaufärbung. Die maximalen relativen Bestimmungsfehler betragen ± 0,9%. — *In Gegenwart von Pb, Cu, Cd, Zn, Ni oder Co* entspricht das Titrationsergebnis der Summe von Zinn und diesen Metallen. Ein zweiter gleichgroßer Teil der zu analysierenden Lösung wird mit der gleichen Menge 0,05 m ÄDTA-Lösung wie oben versetzt, dann gibt man 5 ml 0,5 m Triäthanolaminlösung zu und neutralisiert mit Ammoniaklösung (1 : 1) gegen Methylrot als Indicator (stark saure Lösungen werden zunächst mit 20%iger Natronlauge abgestumpft). Hierauf fügt man 2—3 ml NH_3/NH_4Cl-Pufferlösung und Eriochromschwarz T-Indicator zu und titriert mit 0,05 m Zinkacetatlösung zur weinroten Färbung. Zinn wird bei dieser Titration nicht mit erfaßt. Sein Betrag ergibt sich aus der Differenz der ersten und zweiten Titration.

A. Kurtenacker

Colorimetrische Bestimmung von Di- und Triäthylzinnverbindungen. Di- und Triäthylzinnverbindungen geben mit Dithizon gefärbte Komplexe, die nach W. N. Aldridge und J. E. Cremer[2] zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung dieser Organozinnverbindungen dienen können. Durch Ausschütteln mit Chloroform, wobei der Diäthylzinndithizonkomplex in der wäßrigen Phase bleibt, können die beiden Substanzen voneinander getrennt werden. Andere Metallionen werden mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) maskiert. — *Ausführung.* 1 ml der wäßrigen Lösung, mit höchstens 24 μg Organozinnverbindungen versetzt man mit 3 ml Pufferlösung (19 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ + 12 g Borsäure + 2,5 g ÄDTA-Dinatriumsalz im Liter) und 5 ml Chloroform und schüttelt während 1 min 3 ml der wäßrigen Phase, die das Diäthylzinnsalz enthält, dann schüttelt man noch einmal 1 min mit 5 ml Chloroform und 1 ml einer 0,004%igen Lösung von Dithizon in Chloroform. Dann entfernt man den wäßrigen Anteil durch Absaugen und mißt in der Dithizonchloroformschicht die Lichtabsorption bei 510 mμ gegen eine ebenso behandelte Vergleichslösung. — Die Chloroformschicht des ersten Ausschüttelns, die 90—91% der Triäthylverbindung enthält, trennt man von der wäßrigen Schicht ab, schüttelt 4 ml davon 1 min mit 1 ml Chloroform, 1 ml Dithizonlösung und 3 ml der Pufferlösung, saugt den wäßrigen Anteil ab und mißt bei 610 mμ die Extinktion gegen

[1] Chem. Listy **51**, 373—376 (1957) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1052 (1957). Inst. f. Erzforsch., Prag.

[2] Analyst **82**, 37—43 (1957). Med. Res. Lab. Carshalton, Surrey (England).

eine Vergleichslösung. Die Werte erhält man aus einer Eichkurve, die in gleicher Weise aufgestellt worden ist. Man kann auf diese Weise bis zu 30 μg Triäthylzinn und 20 μg Diäthylzinn bestimmen. G. DENK

In eingehenden Versuchen über die polarographische Analyse von Blei, Kupfer und Zink in 1—2 n Kochsalzlösung haben H. FUNK und H. SCHÄFER[1] festgestellt, daß die quantitative Bestimmung aller drei Elemente in einem einzigen Polarogramm weder in der Kochsalzlösung noch in schwach saurer Tartratlösung, auch nicht in Acetatpufferlösung, möglich ist. Für die zuverlässige Bestimmung ist die Einzelanalyse erforderlich, wozu die elektrolytische Trennung bei konstantem Potential herangezogen wird. Vorteilhaft wird zunächst im Gemisch aller drei Elemente das Kupfer in 0,05 m Trilon BS-Lösung (1 m an Natriumchlorid) von —0,25 V beginnend bis zu etwa —1,0 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode polarographiert, dann in dieser auf das doppelte verdünnten Lösung bei —0,35 V das Kupfer abgeschieden und in 25 ml nach Zugabe von Gelatine auf Blei polarographiert (Auffüllen mit Natronlauge auf 50 ml, so daß die Lösung 1,2 n an NaOH ist; Polarogramm von —0,7 bis —1,1 V). Nach Abscheiden des Bleis aus der ursprünglichen Grundlösung bei —0,7 V wird in 1,2 n Ammoniak-Ammoniumchloridlösung von —1,3 bis —1,8 V auf Zink polarographiert. Die Gesamtdauer der Elektrolysen liegt bei 45—60 min. K. CRUSE

Zirkonium. W. W. WENDLANDT[2] hat in Zusammenhang mit ähnlichen Untersuchungen[3] auf der Thermowaage die Thermolysekurven von einigen Zirkoniumniederschlägen aufgenommen, die durch Fällung mit organischen Säuren oder Komplexbildnern (*Phthalsäure, Phenoxyessigsäure, Zimtsäure, Diphensäure, p-Brommandelsäure, Benzilsäure, m-Kresoxyessigsäure, Salicylsäure, Benzoesäure, 8-Hydroxychinolin*) entstehen und die die Grundlage von gravimetrischen Bestimmungsmethoden für Zirkonium bilden. Die Niederschläge haben keine konstante Zusammensetzung und werden deshalb zwecks Wägung zu ZrO_2 verglüht. Auf der Thermowaage zeigen sie verschiedene Beständigkeit. Je nach Art des Niederschlages treten die ersten Gewichtsverluste zwischen 45 und 160° C auf. Die ZrO_2-Stufe wird zwischen 500° C und 790° C erreicht (Erhitzungsgeschwindigkeit 4,5° C je min). A. KURTENACKER

Eine neue Farbreaktion auf Hydrazin, die auf der *Umsetzung mit 2-Nitroindandion-1,3* beruht, wird von G. JA. VANAG und M. A. MACKANOVA[4] beschrieben. — Zu 1—3 ml wäßriger Hydrazinlösung (Hydrochlorid) werden 2—3 Tropfen konz. Salzsäure und 0,2—0,3 g 2-Nitroindandion-1,3 zugegeben (es soll wenigstens eine 6—7%ige Lösung des Nitroindandions entstehen). Man taucht 2—3 min (bei sehr geringen Mengen 10 min) in kochendes Wasser. Es entsteht eine orangerote Färbung (bei größeren Konzentrationen ein orangeroter Niederschlag) des sich bildenden Azins. Die Färbung verstärkt sich beim Stehen und bei Überschuß an Fällungsmittel. Der Nachweis gelingt noch bei einer Grenzverdünnung von 1 : 100000. Er ist selbst neben der 5000fachen Menge an Hydroxylamin noch möglich. Das Hydroxylamin fällt als gelbes unlösliches Oxim. Bei geringer Menge N_2H_4 ist die Durchführung von Blindproben zu empfehlen. — Das Reagens wird durch Nitrieren von Indandion gewonnen, seine Lösung ist gelb. A. v. WILPERT

[1] Chem. Techn. **8**, 718—725 u. 730 (1956). Univ. Halle-Wittenberg.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 129—134 (1957). Technolog. College, Lubbook, Texas (USA).

[3] Siehe z. B. W. W. WENDLANDT: Anal. chim. Acta **15**, 109 (1956); vgl. diese Z. **155**, 361 (1957).

[4] Ž. anal. Chim. **12**, 149—150 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lettische Univ. u. Mediz. Inst., Riga.

Die Trennung von Ortho-, Pyro- und Triphosphat gelingt nach Untersuchungen von O. T. Quimby und H. W. McCune[1] bei Verwendung folgender Methoden: Fällung des Triphosphates mit $Co(en)_3^{+++}$ nach Weiser[2] bei p_H 3,5, Verwendung eines Anionenaustauschers[3] oder papierchromatographischer Methoden[4,5,6]. Die beiden letztgenannten Methoden sind jedoch sehr langwierig. Man kann auch das Pyro- und das Triphosphat mit Zinksalzlösungen fällen[7], wobei kein Orthophosphat mitgefällt wird, wenn bestimmte Bedingungen[7] eingehalten werden. Die Orthophosphatmenge ergibt sich bei dieser Methode aus der Bestimmung des Gesamtphosphatgehaltes. K. Brodersen

Ein neues Verfahren zur analytischen Bestimmung des Protactiniums beschreiben I. E. Starik, A. P. Ratner, M. A. Pasvik und L. D. Šeidina[8]. Das Protactinium wird aus salzsaurer Lösung mit mandelsaurem Zirkonium mitgefällt, wobei eine völlige Trennung des Pa von allen natürlich vorkommenden α-aktiven Radioelementen erzielt wird. — *Ausführung.* 25 ml der Pa enthaltenden Prüflösung werden mit 25 ml konz. Salzsäure, 1 ml Zirkoniumchlorid (10 mg Zr) und 50 ml 16%iger Mandelsäurelösung versetzt. Man erhitzt 1 Std auf dem Wasserbad und läßt 1 Tag absitzen. Der weiße kristalline Niederschlag von mandelsaurem Zirkonium beginnt 10—20 min nach Erhitzungsbeginn auszufallen. Man zentrifugiert, wäscht mit Alkohol, bearbeitet den Niederschlag mit 5%iger Alkalilösung, löst in wenig 6n Salzsäure und wiederholt die Fällung. Die Umfällung ist erforderlich, weil nach der ersten Fällung noch 40% des Poloniums mitgefällt sein können, während nach der zweiten Fällung nicht über 0,2% Po mitfallen. Erhitzungs- und Absitzdauer sowie die Konz. an Zirkonium sind die optimalen. Die Konz. der Salzsäure beeinflußt die Vollständigkeit des Mitfallens von Pa nicht, jedoch bewirkt das bei der Fällung eingehaltene Mischungsverhältnis von 1 Teil konz. Salzsäure und 1 Teil wäßriger Lösung die optimale Reinigung des Protactiniums von allen radioaktiven Beimengungen. A. v. Wilpert

Zur Bestimmung kleiner Mengen Thiosulfat in Gegenwart anderer Schwefelsäuren empfehlen J. B. Risk und J. D. H. Strickland[9] die Zeitmessung bis zum Auftreten der Methylenblaufarbe in Lösungen von p-Phenylendiamin, H_2S und Eisen(III)-chlorid. Die Methylenblaubildung wird durch Thiosulfat verzögert. Die Farbe tritt aber nach einer gewissen von der Thiosulfatkonzentration abhängigen Zeit schlagartig auf. Von Fremdionen stören SO_4^{2-}- und Polythionationen nicht merklich. Sulfid stört mehr, das stark störende Sulfit kann bei p_H 3,5 als SO_2 entfernt werden, indem man Luft durch die Lösung leitet. Von Metallionen machen Hg^{2+} und Cu^{2+} die Bestimmung unmöglich. NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-, Alkali,-Erdalkaliionen usw. stören nicht. — *Ausführung.* Die verwendeten Reagenslösungen werden in

[1] Analyt. Chemistry **29**, 248—253 (1957). Procter Gamble Co., Cincinnati, Ohio.

[2] Weiser, H. J. jr.: Analyt. Chemistry **28**, 477 (1956); vgl. diese Z. **154**, 218 (1957),

[3] Beukenkamp, J., W. Rieman III, u. S. Lindenbaum: Analyt. Chemistry **26**. 505 (1954); vgl. diese Z. **146**, 355 (1955)

[4] Crowther, J.: Analyt. Chemistry **26**, 1383 (1954); vgl. diese Z. **149**, 283 (1956).

[5] Ebel, J.-P.: Bull. Soc. chim. France **1953**, 998; vgl. diese Z. **149**, 278 (1956).

[6] Karl-Kroupa, E.: Analyt. Chemistry **28**, 1091 (1956); vgl. diese Z. **155**, 371 (1957).

[7] Raistrick, B., F. J. Harris u. E. J. Lowe: Analyst **76**, 230 (1951); vgl. diese Z. **135**, 376 (1952).

[8] Ž. anal. Chim. **12**, 87—91 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Akad. Wiss. UdSSR, Radium-Inst., Leningrad.

[9] Analyt. Chemistry **29**, 434—437 (1957). British Columbia Res. Council, Vancouver 8, B.C. (Canada).

einem Thermostaten auf 25 ± 0,5° C gebracht. X ml der wäßrigen Probelösung, die vorher auf p_H 3,3—3,6 eingestellt worden sind, werden in einem 100 ml-Becher nacheinander mit 25,0 ml Elektrolytlösung (40 g NaCl werden in Wasser gelöst, mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 1000 ml verdünnt), 1,00 ml p-Phenylendiaminlösung (man löst 2,5 g des Reagenses in 6,0 ml konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ml), (23 — X) ml Wasser und 1—2 Tropfen einer täglich frisch bereiteten, gesättigten Schwefelwasserstofflösung versetzt. Nach jeder Reagenszugabe wird gut gemischt. Die erhaltene Lösung wird auf 24—26° C eingestellt (es wird auf 0,1° C genau gemessen). Man gibt 1,00 ml 4%ige $FeCl_3$-Lösung hinzu, mischt gut durch und mißt die Zeit I_t bis zum Auftreten einer blauen Farbverbindung. Sie wird nach der folgenden Formel auf eine Temperatur von 25° C korrigiert: $I_{25} = I_t\,[1 - 0{,}14\,(25 - t)]$. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Da die Verzögerung nicht allein von der Temperatur sondern auch von den Reagenskonzentrationen abhängt, wird empfohlen, bei Verwendung neuer Reagenslösungen die Eichkurve zu korrigieren. Im Bereich von 0,25—5,0 mg Natriumthiosulfat beträgt die Genauigkeit der Methode etwa 1%. K. Machner

Sulfat. Nach R. J. Bertolacini und J. E. Barney II[1] können 2—400 ppm Sulfat durch Umsetzung mit dem festen *Bariumsalz der Chloranilsäure* bei p_H 4 colorimetrisch bestimmt werden. Die Konzentration des nach der Gleichung: $SO_4^{2-} + BaC_6Cl_2O_4 + H^+ = HC_6Cl_2O_4^- + BaSO_4$ entstandenen sauren Chloranilations wird bei 530 mμ gemessen. In 50%iger alkoholischer Lösung ist die Löslichkeit von Bariumsulfat und -chloranilat geringer und die Empfindlichkeit höher. Phosphat, Oxalat, Hydrogencarbonat, Chlorid und Nitrat stören nicht, Kationen werden durch einen Ionenaustauscher, z. B. Dowex 50X8, entfernt. Das Verfahren ist für die Bestimmung von *Sulfat im Wasser* und von *Schwefel in Erdöl* verwendet worden; die Genauigkeit beträgt 1%. — *Ausführung.* In der Lösung, die bis zu 40 mg Sulfat in weniger als 40 ml enthalten kann, stellt man p_H 4 (Reagenspapier) ein, gibt 10 ml einer 0,05 m Lösung von saurem Kaliumphthalat (p_H 4) und 50 ml Äthanol hinzu und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Dann setzt man 0,3 g Bariumchloranilat (siehe unten) hinzu, schüttelt 10 min und zentrifugiert oder filtriert. Die Lichtabsorption wird gegen eine Vergleichslösung der Reagentien gemessen. Mit Kaliumsulfat wird eine Eichkurve aufgestellt. — Zur *Darstellung des Bariumchloranilats* mischt man 1 l einer 0,1%igen Lösung von Chloranilsäure (2,5-Dichloro-3,6-dihidroxy-p-chinon) mit 1 ml 5%iger Bariumchloridlösung, läßt über Nacht stehen, wäscht mit Wasser chlorfrei, zentrifugiert dreimal mit Äthanol und einmal mit Äther und trocknet den Bodenkörper 1 Std bei 60° C im Vakuum.
G. Denk

Fluor. Nach H. Ballczo und H. Schiffner[2] eignet sich das früher[3] beschriebene Makroverfahren der Fluorbestimmung mit Triphenylzinnchlorid bei passender Arbeitsweise auch zur gravimetrischen Mikrobestimmung des Fluors. Mengen von 10—150 μg F können mit maximalen Fehlern von 1—2 Relativprozenten erfaßt werden. Phosphat- und Borationen stören nicht, Eisen und Aluminium werden vor der Fluorbestimmung durch Fällen mit Ammoniak entfernt. Silicate, Carbonate, Beryllium und Zirkonium dürfen nicht zugegen sein. — *Ausführung.* Man bringt 2 ml der Fluoridlösung, die p_H 4—8 haben soll, in einen bis zur Gewichtskonstanz gewogenen Mikrofilterbecher (mit Glasverschlüssen) und fügt etwa 2 ml einer gesättigten Lösung von Triphenylzinnchlorid in Chloroform zu. Die Reagensmenge soll ungefähr die zweieinhalbfache stöchiometrische Menge

[1] Analyt. Chemistry **29**, 281—283 (1957). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1829—1833. Univ. Wien.
[3] Ballczo, H., und H. Schiffner: diese Z. **152**, 3 (1956).

des zu fällenden Fluorions betragen (bei Anwesenheit von Phosphat- oder Boration die drei- bis dreieinhalbfache Menge). Nun verschließt man den Becher mit den vorgesehenen Verschlüssen, bringt die magnetische Rührung in Tätigkeit, rührt zuerst langsam, dann 30 min etwas rascher, läßt noch einige Minuten stehen und saugt hierauf die beiden Flüssigkeitsphasen ab (bei Gegenwart von Borat und Phosphat wird sofort filtriert). Als Waschflüssigkeiten dienen einige Milliliter Wasser und Chloroform, die beide an Triphenylzinnfluorid gesättigt sind. Der Mikrofilterbecher wird samt dem Magnetstäbchen bei 110° C getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Fluor beträgt 0,05152.

A. Kurtenacker

Zur Trennung von Fluorid und Phosphat verwenden I. Zipkin, W. D. Armstrong und L. Singer[1] die Ionenaustauschchromatographie bzw. die Papierchromatographie. — *Ionenaustauschchromatographie.* An einer Säule der Dimensionen 10,5×1 cm kann man an Dowex 1—X10 (100—200 mesh) in der OH-Form 25 μg Fluorid von der 500fachen Menge Phosphat (KH_2PO_4) trennen, wenn man mit 0,5 n Natronlauge eluiert. Mit Hilfe von Phosphor-32 als Tracer wird gezeigt, daß in den das Fluorid enthaltenden Fraktionen kein Phosphat vorhanden ist. — *Die Papier-Verteilungschromatographie* gelingt an Whatman Nr. 3 MM-Papier. 10 μg Fluorid sind von 20 μg Phosphat trennbar, wenn man mit einer Methanol-2 n Ammoniakmischung (70:30) eluiert. Der R_f-Wert für Fluorid ist 0,65, für Phosphat 0,34 (nicht durch Fluorid beeinflußt). Als Sprühreagens für Phosphat eignet sich eine Ammoniummolybdatlösung. Sind Fluorid und Phosphat gleichzeitig auf einem Chromatogramm vorhanden, verwendet man das Zirkonium-Alizarinreagens, das auf Phosphat allerdings erst nach 1—2 Std anspricht.

D. Jentzsch

Bei Ausarbeitung einer coulometrischen Jodidbestimmung haben J. J. Lingane, C. H. Langford und F. C. Anson[2] eingehend untersucht, wie weit Titrationsgenauigkeit und Stromausbeute wirklich parallel gehen, da es sich bei den bisher in der Literatur beschriebenen Titrationen vielfach um Substanzen handelt, die an der Platinanode auch direkt oxydierbar sind, so daß aus dem Titrationsergebnis nicht unbedingt auf eine 100%ige Stromausbeute zu schließen ist, sofern nicht Anodenpotentiale verwendet werden, die unter dem Oxydationspotential der Substanz liegen. Die Zusammenhänge werden eingehend an Stromspannungs- und an Stromdichte-Stromausbeute-Kurven bei der Cer(III)-oxydation behandelt, die so gut wie reversibel verläuft. Die Stromausbeute ist sowohl in Schwefelsäure wie in Überchlorsäure von der Cer(III)-konzentration, von der Säurekonzentration und von der verwendeten Stromdichte abhängig; sie beträgt maximal 99,8% und sinkt bei sehr kleinen wie bei großen Stromdichten deutlich ab. Es wird auch experimentell demonstriert, daß Jodidbestimmungen auf $\pm$0,3% möglich sind, auch wenn die Stromausbeute nur 97—98% beträgt, daß der geringe Analysenfehler dann teils einer direkten anodischen Oxydation zu Jod zu verdanken ist, daß dieser aber nur geringe Anteil übertroffen werden kann durch Jodatbildung, sobald der Elektrolysestrom den Grenzwert für Jodatbildung übertrifft. Beide Reaktionen können die zu geringe Stromausbeute bei der Ceroxydation analytisch gesehen sogar überkompensieren. Zuverlässige Titrationen von Jodid mit elektrolytischer Oxydation zu Jod können also auch ohne Cer ausgeführt werden, wenn Stromdichten gewählt werden, die unter dem Grenzwert für die Jodatbildung bleiben. K. Cruse

[1] Analyt. Chemistry **29**, 310—311 (1957). Nat. Inst. Health und Univ. Minesota, Mineapolis, Md. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 165—174 (1957). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

Eisen. A. J. Fenton, jr. und N. H. Furman[1] berichten über Versuche über die *Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte bei der coulometrischen Titration von Eisen(III)* durch Reduktion und durch Zurücktitrieren mit ebenfalls bei konstanter Stromstärke erzeugten Cer(IV)-ionen. Verwendet werden die Anordnung nach C. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman[2] und der Stromintegrator nach N. Bett, W. Nock und G. Morris[3], ferner Pt-Ir-Elektroden (10% Ir, als Folien) als Anoden wechselnder Größe, so daß stets mit annähernd gleicher Stromstärke titriert werden kann. — *Arbeitsvorschrift.* 90 ml der Probelösung (0,1 m Eisenalaun in 2 m Schwefelsäure mit 8 g Cer(III)-sulfat-Octahydrat je 100 ml) und 10 ml 85%ige Phosphorsäure werden 10—15 min mit Stickstoff durchperlt und weiter unter Stickstoff (oder Kohlendioxyd) gehalten. Durch Entwickeln von Fe^{II} oder Ce^{IV} wird die Pt-Indicatorelektrode auf 0,95 V (auf Normalwasserstoffelektrode bezogen) gebracht und mit der Fe^{III}-Reduktion begonnen, anschließend Cer(IV) bis zur Einstellung des Äquivalenzpunktes entwickelt. Als Bezugselektrode dient eine Bleisulfatelektrode in 3 m Schwefelsäure. Bei Stromstärken zwischen 1 und 13 Milliamp./cm² wird von 100% Stromausbeute bei der Eisenreduktion ausgehend für die Cer(IV)-entwicklung eine scheinbare Stromausbeute von 99,7% festgestellt. Bei Überschreiten dieser Grenzen sinkt die Wirksamkeit erheblich ab. K. Cruse

Zur Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) für die photometrische Eisenbestimmung mit α,α'-Dipyridyl bzw. *1,10-Phenanthrolin* eignet sich nach M. Grat-Cabanac[4] Natriumhypophosphit. Bei Anwendung von 5 ml 20%iger Natriumhypophosphitlösung verläuft die Reduktion in wenigen Minuten bei 80° C quantitativ. Der Reagensüberschuß verhindert auch eine Reoxydation von Eisen(II). Zum Unterschied des oftmals benutzten Natriumdithionits (Schwefelabscheidung) bleibt die Lösung völlig klar. H. Specker

Zur Analyse der Ferrate(VI) eignen sich nach Z. Valtr, J. Toušek und A. Toušková[5] die Umsetzung mit Arsenitlösung in alkalischem Medium und Rücktitration des As^{III}-Überschusses mit Permanganatlösung und zweitens die Zersetzung der Probe mit Säure und Volumenmessung des Sauerstoffs, der nach der Gleichung: $2K_2FeO_4 + 5H_2SO_4 = 5H_2O + 2K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 3/2\,O_2$ entwickelt wird. In reinen Ferratlösungen geben beide Verfahren genaue, mit der Chromitmethode[6] übereinstimmende Werte. Das Arsenitverfahren wird durch fremde Oxydationsmittel gestört, während das gasvolumetrische Verfahren auch in unreinen Ferratpräparaten richtige Werte liefert. — *Das gasvolumetrische Verfahren* haben bereits R. Scholder, H. v. Bunsen, F. Kindervater und W. Zeiss[7] zur Analyse der Ferrate(VI) angewendet. Nach ihrer Arbeitsweise werden 0,2—0,3 g Substanz in einen trockenen Zersetzungskolben eingebracht, der seitlich über einen Kühler mit einem mit 40%iger Kalilauge gefüllten Azotometer in Verbindung steht. Man verdrängt die Luft durch CO_2, läßt aus einem über dem Kolben befindlichen Tropf-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 221—223 (1957). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1044 (1952); vgl. diese Z. **138**, 372 (1953).

[3] Analyst **79**, 607 (1954); siehe auch J. S. Parsons, W. Seaman und R. M. Amick: Analyt. Chemistry **27**, 1754 (1955); vgl. diese Z. **147**, 30 (1955); **152**, 438 (1956).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 150 (1957). Fac. Sci., Toulouse (Frankreich).

[5] Chem. Zvesti **11**, 30—34 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Hochsch. Bratislava (ČSR).

[6] Schreyer, J. M., G. W. Thompson und L. T. Ockermann: Analyt. Chemistry **22**, 1426 (1950); vgl. diese Z. **134**, 435 (1951/52).

[7] Z. anorg. allg. Chem. **282**, 268—279 (1955). Techn. Hochsch. Karlsruhe.

trichter etwa 50 ml verdünnte Perchlorsäure zufließen, erhitzt etwa 20 min zum schwachen Sieden und treibt den entwickelten Sauerstoff mit CO_2 quantitativ in das Azotometer über. — VALTR u. Mitarb.[1] verzichten auf das Übertreiben des Sauerstoffs durch CO_2. Man erkennt aber aus ihrer kurzen Beschreibung nicht, wie die Bestimmung dann im einzelnen durchzuführen ist. A. KURTENACKER

Kobalt. S. P. GHOSH und H. M. GHOSE[2] beschreiben eine *gravimetrische Methode der Kobaltbestimmung durch Fällung mit Benzimidazol bei p_H 10.* Man fällt mit frisch bereiteter, 1%iger wäßriger Reagenslösung. Die Filtrierbarkeit des Niederschlages wird durch Zusatz von Kaliumsulfat verbessert. Barium und Calcium stören nicht. — *Ausführung.* Die 12—63 mg Kobalt enthaltende Lösung wird auf 150 ml verdünnt, mit 2 g Kaliumsulfat versetzt, ein etwa 100%iger Überschuß an Fällungsreagens wird zugefügt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Man filtriert durch einen G 3 Glasfiltertiegel, trocknet bei 105° C und wägt als $Co(C_7H_5N_2)_2$ (Faktor = 0,2012). K. BRODERSEN

Über Farbreaktionen mit β-Naphthochinolin zum Nachweis von Kobalt, Wismut und anderen Metallen berichtet R. B. GOLUBCOVA[3]. Man gibt zu einem Tropfen neutraler oder schwachsaurer Prüflösung einen Tropfen 10%ige NH_4SCN-Lösung und 1 Tropfen 2%ige β-Naphthochinolinlösung. In Anwesenheit von Kobalt fällt ein leuchtend türkisblauer Niederschlag aus. Die minimal nachweisbare Menge beträgt 0,55 μg Co (Grenzverdünnung 1 : 182000). In Anwesenheit von Bi ist der Niederschlag leuchtend gelborange, Die Erfassungsgrenze beträgt 4 μg Bi (Grenzverdünnung 1 : 100000). Der Co- und der Bi-Niederschlag sind kristallin; unter dem Mikroskop erscheinen charakteristisch gefärbte Kristalle. Man arbeitet in möglichst kleinen Flüssigkeitsvolumen. Fe^{3+} und Cu^{2+} geben ebenfalls leuchtend gefärbte Niederschläge. Die Erfassungsgrenzen für Fe und Cu betragen je 1 μg, die Grenzverdünnungen sind für Fe 1 : 100000, für Cu 1 : 20000. Der Fe-Niederschlag ist rosa, der Cu-Niederschlag gelb. *Cd, Zn, Pb* und W^{VI} geben cremefarbene amorphe Niederschläge. Es werden Anweisungen für die Mikrokristallfällung, für den Tüpfelnachweis, den spanfreien Nachweis in Metallen sowie für die Nachweise von Co und Bi in den Mineralien Kobaltin (Co As S), Bismutin (Bi_2S_3) und $2\,PbS \cdot Bi_2S_3$ gegeben. Um im Beisein von Fe^{3+} den Nachweis zu führen, wird empfohlen, nach dem Zusatz der NH_4SCN-Lösung 1—2 Körnchen $SnCl_2$ zuzufügen; erst nach dem Verschwinden der braunen Färbung wird β-Naphthochinolin zugesetzt. A. v. WILPERT

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Über ein Festigkeitsprüfgerät für Lebensmittel nach dem Verfahren von N. WOLODKEWITSCH[4] berichtet T. GRÜNEWALD[5]. Während sich die früher zur Bestimmung der Konsistenz von Lebensmitteln entwickelten Meßverfahren und -geräte fast durchweg auf die Bestimmung der Druck- und Scherfestigkeit oder des

[1] Chem. Zvesti **11**, 30—34 (1957) [Slowakisch]. Mit dtsch. Zus.fass.] Techn. Hochsch. Bratislava (ČSR).

[2] J. Indian chem. Soc. **33**, 899—901 (1956). Patna Univ., Patna 5 (Indien).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 694—697 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zusammenfassung.) Akad. Wiss. UdSSR, Metallurg. Baikov-Inst., Moskau.

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 261 (1956); vgl. diese Z. **154**, 304 (1957).

[5] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 1—12 (1957). Bundesforschungsanst. für Lebensmittelfrischhaltung Karlsruhe.

Penetrometerwertes beziehen, wird hier nach der sogenannten Spaltmethode[1] gearbeitet, die auch auf Lebensmittel z. B. bestimmte Obstsorten (Erdbeeren, Trauben), weichen Käse u. a. angewendet werden kann, deren Festigkeit nicht so groß ist, daß man aus ihnen zur Konsistenzmessung einen Zylinder herausschneiden und zerdrücken oder sie auf Biegung und Abscherung beanspruchen kann. Im Prinzip beruht die Spaltmethode[1] darauf, daß ein Prüfstempel, dessen Durchmesser kleiner als der einer zur Aufnahme der Probe dienenden Hülse ist, mit einer konstanten Geschwindigkeit durch die unter besonderen Kautelen eingefüllte Probe gedrückt wird, so daß diese durch den Spalt zwischen Prüfstempel und Hülse entweicht. Die dabei aufgewendete mittlere Kraft P_m wird als Maß für die Festigkeit der Lebensmittel definiert. Mit dem Gerät, dessen Aufbau und Arbeitsweise ausführlich beschrieben wird, ist nach einfachem Austausch mehrerer Teile auch die Bestimmung von Penetrometerwert (Festigkeit von Fruchtfleisch), Druckfestigkeit (auch Eierschalenfestigkeit), Scherfestigkeit (auch sehr dünner Proben wie z. B. Fruchtschalen), Biege-, Zugfestigkeit und die Messung des mechanischen Verhaltens von Fleisch durch Quetschen zwischen zwei Leisten, was dem menschlichen Kauvorgang am besten entspricht, möglich. Die Meßergebnisse werden als Weg-Kraftdiagramm aufgezeichnet oder an einer Meßuhr abgelesen. Eine Anleitung zur Auswertung der Weg-Kraftdiagramme wird angegeben. Die verschiedenen Meßverfahren und die hierfür erforderlichen speziellen Zubehörteile des Geräts werden kurz betrachtet.

H. R. Petri

Polarographische Zinnbestimmung in Nahrungsmitteln. J. Markland und F. C. Shenton[2] haben die polarographische Bestimmung von *Zinn in Nahrungsmitteln aus Dosen* nach E. M. Godar und O. R. Alexander[3] dadurch verbessert, daß Reste von Nitrit vor der Polarographie durch Erhitzen mit Ammoniumoxalat nach A. W. Owe[4] beseitigt werden. — *Arbeitsvorschrift.* 5 g des notwendigenfalls durch Zerkleinern gut vermischten Doseninhalts werden im 300 ml-Kjeldahl-Kolben mit 10 ml konz. Salpetersäure gekocht. Nach Zugabe von 4 ml konz. Schwefelsäure wird weiter erhitzt und bei Auftreten von Schwefelsäuredämpfen tropfenweise mit insgesamt etwa 5 ml Salpetersäure weiter oxydiert. Nach dem Abkühlen werden 10 ml gesättigte Ammoniumoxalatlösung zugesetzt. Die Mischung wird wieder bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Dann wird die Ammoniumoxalatzugabe wiederholt und wieder erhitzt. Die Restlösung wird mit Grundlösung (53,5 g Ammoniumchlorid und 89 ml konz. Salzsäure im Liter) aufgenommen und nach Zugabe von 1 ml 1%iger Gelatinelösung auf 50 ml aufgefüllt. Nach Behandeln mit Stickstoff wird von — 0,3 bis —0,8 V gegen die Bodenanode polarographiert (t = 2,9 sec, m = 2,59 mg/sec, 30 cm Hg-Säule). Für die Höhe der Stufe bei — 0,5 V gilt die Beziehung: Milligramm Zinn = $1{,}35 \cdot i_d$ (i_d in Mikroamp.). Die Stufenhöhe kann neben den üblichen Gehalten an Zn, Cu, Mn und Fe gemessen werden; nur höhere Bleigehalte stören. 1 mg Sn wird auf $\pm$ 3% genau erfaßt. Bis zu 400 ppm können nach dieser Methode analysiert werden. Auch an organischen Zinnverbindungen werden gute Resultate erhalten.

K. Cruse

Zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein beschreibt K. Woidich[5] eine Apparatur*, die der von E. Bohm[6] angegebenen entspricht, aber mit Normal-

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **103**, 261 (1856); vgl. diese Z. **154**, 304 (1957).
[2] Analyst **82**, 43—45 (1957). Analyst's Dpt. Shire Hall, Durham (England).
[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 681 (1946).
[4] Z. Unters. Lebensmittel **51**, 214 (1926); vgl. diese Z. **71**, 476 (1927).
[5] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **52**, 267 (1956). Lebensmittelversuchsanstalt Wien.
[6] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 286 (1955); vgl. diese Z. **152**, 456 (1956).
* Hergestellt von der Firma Paul Haack, Wien IX, Garnisongasse 3.

schliffen versehen ist (Abb. 1). Die Apparatur ist schon vor 30 Jahren von K. Woidich[1] angegeben worden und hat sich außer zur Bestimmung der flüchtigen Säuren auch zur Bestimmung der schwefligen Säure in Wein und Fruchtsäften[2], von Nitraten und Nitriten[3] usw. als gut brauchbar erwiesen. J. Koch

Über die papierchromatographische Bestimmung der einzelnen Säure- und Zuckerarten als Grundlage für die Auslese auf Wohlgeschmack bei Obst, Beerenobst und Gemüse berichten C. Jordan, F. Korte und R. v. Sengbusch[4]. *Zum Nachweis von Milchsäure, Bernstein-, Äpfel-, Citronen-, Wein- und Oxalsäure sowie von Fructose, Glucose, Saccharose, Maltose und Lactose* wurden etwa 0,002 ml der Preßsäfte von Früchten und Gemüsen (entsprechend einer Stoffmenge von 20 μg bei einer 1%igen Lösung) auf Schl. & Sch.-Papier 2043 b Mgl aufgetragen und mit Butanol-Eisessig-Wasser (8:1:5) aufsteigend eindimensional bei einer Laufzeit von 12 Std (zur klaren Trennung von Fructose und Glucose mindestens 24 Std) bei konstanter Temp. (25—26° C) chromatographiert; das Chromatogramm wurde bei etwa 20° C getrocknet. Die Entwicklung der Säuren erfolgte wie bekannt mit Bromphenolblau, ihre grob quantitative Bestimmung wurde auf empirischem Wege durch Vergleich mit Chromatogrammen von Säuregemischen bekannter Konzentration vorgenommen. (Die R_f-Werte der Säuren sind abhängig von ihrer Konzentration und von den gleichzeitig anwesenden anderen Säuren.) Auf Zucker wurden die Papiere mit einem Harnstoff-Reagens (5 g Harnstoff in 20 ml 2 n Salzsäure und 80 ml Äthanol gelöst) entwickelt, an der Luft getrocknet und genau 2 min im Trockenschrank bei 140° C in wasserdampfgesättigter Atmosphäre belassen. Der R_f-Wert der einzelnen Zuckerarten ist konstant und wird durch die Konzentration praktisch nicht beeinflußt [*Fructose 0,18 (blaugrau); Glucose 0,13 (rosabraun); Saccharose 0,08; Maltose 0,05; Lactose 0,04 (alle blaugrau)*]. Die Methode ist für die Untersuchung von Früchten und Gemüsen besonders gut geeignet. Zur Arbeitsersparnis können Säuren und Zucker gleichzeitig auf einem Blatt bestimmt werden. Dazu wird durch Bestimmung des R_f-Werts die Lage des Fructoseflecks ermittelt, das Chromatogramm oberhalb dieses Flecks zerschnitten und der obere Teil auf Säure, der untere auf Zucker entwickelt. Die Zucker- und Säurearten dürfen sich hierbei jedoch nicht überschneiden. Mit den angegebenen Methoden wurden Untersuchungen an verschiedenen Obst- und Gemüsearten und Obst-

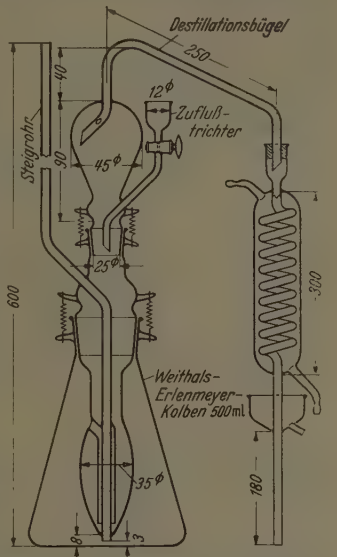


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein nach Woidich

[1] Österr. Chem.-Ztg. **32**, 190 (1929).

[2] Mikrochemie **8**, 147 (1930); vgl. diese Z. **84**, 366 (1931).

[3] Österr. Chem.-Ztg. **32**, 183 (1929).

[4] Züchter **27**, 69—76 (1957). Max-Planck-Inst. Züchtungsforsch., Hamburg-Volksdorf.

erzeugnissen durchgeführt, deren Ergebnisse an Hand mehrerer Chromatogramme und Tabellen erläutert werden. Daneben wurden bei den Früchten auch Sorten ein- und derselben Art sowie einige spezielle Probleme, wie der Nachweis geschmacklicher Veränderungen bei *tiefgefrorenen und wiederaufgetauten Erdbeeren* der Reifungsprozeß bei *Bananen* und *Äpfeln* und die Beziehungen zwischen der Ausprägung des Zucker- und Säuregehalts und der Lichteinwirkung untersucht. Bei den einzelnen *Apfelsinen* sind z. B. deutliche Unterschiede im Säuregehalt zu erkennen, während der Zuckergehalt aller Sorten etwa gleich ist, bei den Apfelsorten existieren deutliche quantitative Unterschiede in Säure- und Zuckergehalt. Bei den *Gemüsen* ergeben sich im Chromatogramm Anzeichen für das Vorhandensein von Stoffen mit alkalischer Reaktion. Die Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse mit der geschmacklichen Wahrnehmung zeigt, daß bis zu einem gewissen Grade eine Übereinstimmung zwischen dem Papierchromatogramm und dem geschmacklichen Test vorhanden ist. Auf Möglichkeiten und Begrenzung der organoleptischen Prüfung wird hingewiesen. Sowohl die Arten als auch innerhalb der Arten die Sorten und auch die Individuen weisen sehr erhebliche papierchromatographisch nachweisbare Unterschiede bezüglich des Gehaltes an einzelnen Zucker- und Säurearten auf. Da für jede einzelne Zucker- und Säureart vermutlich autonome Gene verantwortlich sind, ist der Züchter in der Lage, eine beliebige Synthese des Zucker- und Säurekomplexes (z. B. Züchtung einer ausschließlich Saccharose enthaltenden Zuckerrübe) durchzuführen, wenn sich die Teileigenschaften autonom vererben. H. R. Petri

Über die papierchromatographische Analyse von Carbonsäureester-Gemischen sowie deren Anwendung zur *Untersuchung von Aromastoffen* berichten E. Bayer und K. H. Reuther[1]. Die Carbonsäureester werden zu den entsprechenden Hydroxamsäuren umgesetzt und als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe auf mit Eisen(III)-chlorid imprägniertem Papier getrennt. Zur quantitativen Bestimmung eluiert man die rotvioletten bzw. blauen Farbflecke mit Methylalkahol und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Lösungen bei 530 mμ. — *Arbeitsweise.* Zur Umsetzung der Ester zu Hydroxamsäuren werden 30—150 ml der ätherischen Probelösung mit 1,5 ml einer Hydroxylaminlösung versetzt, die unmittelbar vor Gebrauch aus gleichen Teilen einer 5%igen methanolischen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und einer 12%igen methanolischen NaOH-Lösung hergestellt wird. Man verschließt das Reaktionsgefäß sofort mit einem Glas- oder Gummistopfen und läßt im Thermostaten 20 min bei 25° C stehen. Unmittelbar danach gibt man 0,175 ml 32%ige Salzsäure hinzu, filtriert vom ausgefallenen Natriumchlorid ab und wäscht mit Äther nach. Die ätherische Lösung wird im Vakuum auf 0,75—1,5 ml eingeengt und im Meßkolben mit Diäthyläther auf genau 2 ml aufgefüllt. Zur papierchromatographischen Trennung entnimmt man aliquote Mengen, die bei quantitativen Bestimmungen 3 bis $12 \cdot 10^{-6}$ Mol und bei qualitativen Analysen 2 bis $20 \cdot 10^{-8}$ Mol Ester enthalten sollten. Die Lösung wird punktförmig auf mit Eisen(III)-chlorid imprägniertem Papier aufgetragen [Chromatographiepapier Schl. & Sch. Nr. 2043b, das in einer gesättigten methanolischen $FeCl_3$-Lösung gebadet und nach kurzem Abtropfen (30 sec) bei 80° C im Ventilatortrockenschrank getrocknet wird]. Man entwickelt absteigend unter Verwendung von n-Butanol-Dimethylformamid-Wasser (45:5:50) als beweglicher Phase über eine Laufzeit von maximal 20 Std. Anschließend werden die Chromatogramme 20 min bei 80° C im Ventilatortrockenschrank getrocknet. Man findet folgende R_f-Werte für die aus den einzelnen Estern dargestellten *Eisen(III)-hydroxamate*:

[1] Angew. Chem. **68**, 698—701 (1956). Forsch.-Inst. f. Rebenzüchtung, Geilweilerhof über Landau.

Ester der *Ameisensäure 0,24; Essigsäure 0,32; Propionsäure 0,50; Buttersäure* 0,68; *Isovaleriansäure 0,80; Capronsäure 0,90; Caprinsäure 0,95; Benzoesäure 0,83; Zimtsäure 0,90* (blau); *Salicylsäure 0,80; Anthranilsäure 0,96* (gelbbraun). — Zur quantitativen Bestimmung werden die erhaltenen rotvioletten bzw. blauen Eisen(III)-hydroxamsäure-Flecke ausgeschnitten und in einem 10 ml-Meßkölbchen mit 9,8 ml Methanol unter gelegentlichem Schütteln eluiert. Man gibt 0,2 ml einer methanolischen $FeCl_3$-Lösung zu und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 530 mμ. Die Vergleichslösung wird durch Elution eines gleichgroßen Stückes nicht rotviolett gefärbten Papiers unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Aus den gemessenen Extinktionen lassen sich die ursprünglich vorhandenen Carbonsäureester-Mengen nach bereits früher mitgeteilten Gleichungen[1] (gültig im Bereich von 1 bis $11 \cdot 10^{-6}$ Mol Ester) errechnen. — Das beschriebene Verfahren läßt sich zur *Bestimmung der Carbonsäureester in künstlichen und natürlichen Fruchtaromen, Fetten, Weinbukettstoffen* u. dgl. anwenden. — Zur Extraktion der Ester aus *Fruchtsäften und Wein* wird 1 Liter der Probe 3mal mit je 70 ml peroxydfreiem Diäthyläther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge werden auf 250 ml verdünnt und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Bei Weinen muß Milchsäure, die wegen ihrer inneren Esterbindung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen leicht zu Hydroxamsäure-Bildung neigt, aus dem Ätherauszug durch dreimaliges Waschen mit Wasser entfernt werden. 100 ml der erhaltenen ätherischen Lösung werden nach dem beschriebenen Verfahren weiterbehandelt. K. Machner

Ein spezifischer Nachweis von Monobromessigsäure und deren Derivaten wurde von K. Woidich, L. Schmid und H. Gnauer[2] ausgearbeitet. Die Verff. fanden, daß die Abtrennung der Bromessigsäure durch Extraktion und deren Nachweis über das durch Verseifung erhältliche Bromid nach T. v. Fellenberg[3] in Lebensmitteln nicht hinreichend spezifisch ist, da oftmals auch andere Bromverbindungen anwesend sind und dieselbe Reaktion geben. Um den Nachweis spezifischer zu gestalten, trennen die Verff. den ätherischen Extrakt papierchromatographisch (P.C.) auf, versetzen die Bromessigsäure am P. C. mit Ammoniak zu Glycin und Bromid und weisen dieses durch Besprühen mit Chloramin T in Anwesenheit von Phenolrot nach. Dabei entsteht Bromphenolblau, so daß bei Anwesenheit von Bromessigsäure bei einem R_f-Wert von 0,30 ein blauer Fleck auf gelbem Grund ersichtlich ist. Für die erfolgreiche Auftrennung durch P.C. ist ein saures Lösungsmittelgemisch, wie z. B. Cyclohexanol-Dioxan-Eisessig-Wasser, erforderlich, da bei basischen Lösungsmitteln bereits während der Auftrennung eine Verseifung der Bromessigsäure zu Bromid eintritt, das am Entstehungspunkt zurückbleibt. Die Erfassungsgrenze beträgt 1—2 μg. Andere Bromfettsäuren, die etwa in Lebensmitteln anwesend sein könnten, stören nicht, da ihre R_f-Werte von Bromessigsäure verschieden sind. — *Arbeitsweise.* 100 ml flüssige Probe (z. B. *Wein, Apfelsaft*) werden 3mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Feste Proben (z. B. Marmelade) werden im Soxhletapparat extrahiert. Nach Zusatz von 1 ml Wasser zu den gesammelten Extrakten wird der Äther schonend abgedampft. Der verbleibende Rückstand wird mit 1—2 ml 0,5n Natronlauge versetzt, mit 5—10 ml Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben übergespült und zur Verseifung u. U. vorhandener Bromessigsäureester kurz aufgekocht. Nach sofortigem Abkühlen säuert man mit 0,5n Schwefelsäure an, äthert 3mal mit je

[1] Bayer, E., und K. H. Reuther: Chem. Ber. **89**, 2541 (1956); vgl. diese Z. **157** 449 (1957).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 401—405 (1956). Lebensmittelversuchsanstalt und II. Chem. Univ. Lab., Wien.

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **42**, 72 (1951).

20 ml aus, trocknet den ätherischen Extrakt mit Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Der Rückstand wird in 0,3 ml Wasser aufgenommen und jeweils 30 μl davon auf Whatman Nr. 1 aufgetragen. Die Entwicklung des P.C. erfolgt mit Cyclohexan-Dioxan-Eisessig-Wasser (10 : 8 : 4 : 4), wobei die obere Schicht als mobile Phase, die untere Schicht als stationäre Phase verwendet wird. Nach einer Laufzeit von 3 Std trocknet man das P.C. bei 20 °C, läßt 10 min Ammoniakdampf einwirken und erhitzt anschließend 10 min auf 100° C. Zum Nachweis des entstandenen Bromids besprüht man zuerst mit einer Phenolrotlösung, die aus 2,5 ml Lösung I (3 ml Eisessig + 6,8 g Natriumacetat, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) und 7,5 ml Lösung II (0,024 g Phenolrot + 2,4 ml 0,1 n Natronlauge, mit Aceton auf 100 ml aufgefüllt) besteht. Anschließend besprüht man mit einer Chloraminlösung [0,025 g Chloramin T in 15 ml Aceton-Wasser (1 : 1)]. Bei Anwesenheit von Bromessigsäure entsteht beim R_f-Wert 0,30 ein blauer Fleck auf gelbem Hintergrund. Blaue Flecke beim R_f 0,63 deuten auf α-Br-Propionsäure, bei 0,75 auf α-Br-Buttersäure. G. KAINZ

Reduzierende Zucker und Rohrzucker in Pflanzen und Nahrungsmitteln bestimmen R. S. SHALLENBERGER und R. G. MOORES[1] nach folgendem papierchromatographischen (p-chr) *Verfahren.* Man extrahiert 5 g Trockensubstanz mit 50 ml 50%igem Äthanol, filtriert und spült den Rückstand mit kleinen Portionen Äthanol bis zu einem Gesamtvolumen von 100 ml. Aus 20 ml des Auszuges verdampft man den Alkohol und unterwirft 10 μl eines aliquoten Teiles, der 10—100 μg jeder Komponente enthalten soll, der p-chr Entwicklung mit Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) als mobiler Phase auf Whatman-Papier Nr. 1 von der Größe 57 × 46 cm. Man entwickelt mehrere P-chr und läßt zugleich die Bezugssubstanzen in Mengen von 50 mg mitlaufen. Nach 18stündiger Entwicklung trocknet man die Papiere bei Raumtemperatur, schneidet die Bezugsstreifen und ein P-chr aus und stellt die Lage der einzelnen Zuckerkomponenten durch Besprühen mit Anilinoxalatreagens (s. unten) und Erhitzen auf 105° C fest. Dann schneidet man auf dem zweiten P-chr die markierten Zuckerflecken aus, wobei man Papierscheiben von je 30 mm Durchmesser entnimmt. Ebenso schneidet man ein gleich großes zuckerfreies Papierstück aus. Nun bringt man jede Scheibe in ein graduiertes Reagensglas und fügt je 3 ml Wasser zu. Die Rohrzucker enthaltende Lösung versetzt man außerdem mit einem Tropfen 1%iger Invertaselösung und läßt sie über Nacht stehen. Schließlich gibt man 1 ml Kupferreagens (s. unten) zu, erwärmt 10 min im siedenden Wasserbad, kühlt, gibt 1 ml Arsenmolybdatreagens zu, läßt unter Umschütteln 10 min stehen und verdünnt auf 10 ml. Von den durch Glaswolle filtrierten Lösungen ermittelt man bei 500 mμ die Extinktion und vergleicht mit den von Standardlösungen erhaltenen Werten. — *Anilinoxalatreagens.* Man mischt 50 ml 95%iges Äthanol mit 1 ml Anilin und 35 ml m Oxalsäure. — *Kupferreagens.* 25 g wasserfreies Natriumcarbonat, 25 g Seignette-Salz, 20 g Natriumhydrogencarbonat und 200 g wasserfreies Natriumsulfat löst man in 800 ml Wasser und verdünnt auf 1000 ml, ggf. nach Filtration (Lösung A). 15 g Kupfersulfat löst man mit 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure zu 100 ml (Lösung B). Man mischt 25 Tl. A mit 1 Tl. B. — *Arsenmolybdatreagens.* Man löst 25 g Ammoniummolybdat in 450 ml dest. Wasser, gibt 21 ml konz. Schwefelsäure zu, versetzt mit einer Lösung von 3 g Natriumorthoarsenat-heptahydrat in 25 ml Wasser, mischt und läßt 24 Std bei 37° C stehen. K. SÖLLNER

Für die quantitative papierchromatographische Bestimmung von Glucose (G) in Zuckergemischen oder in Honig gibt E. J. MCDONALD[2] folgende Beispiele an:

[1] Analyt. Chemistry **29**, 27—29 (1957). General Foods Corp., Hoboken, N. J. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **29**, 32—34 (1957). Nat. Bur. Standards, Washington (USA).

Man löst eine 5 g G enthaltende Mischung von G, Fructose und Rohrzucker oder 20 g Honig in Wasser zu 100 ml auf, bringt 0,02 ml dieser Lösungen auf Whatman-Papier Nr. 3 und entwickelt absteigend mit Butanol-Äthanol-Wasser, wobei die Lösungen der genannten Zucker als Bezugssubstanzen mitlaufen. Die insgesamt 65 Std dauernde Entwicklung wird 2mal unterbrochen, wobei man jedesmal das Papier trocknet. Schließlich läßt man das fertige Chromatogramm an der Luft trocknen, schneidet die Bezugsstreifen ab und besprüht diese mit p-Aminohippursäurelösung. Nach deren Trocknung erhitzt man 5 min auf 120° C, stellt unter der UV-Lampe die Lage des G-Fleckens fest und schneidet das diesem entsprechende Segment aus den Chromatogrammen. Nun befestigt man die Segmente mittels einer Haltevorrichtung (Abbildung im Original) in eine dicht bedeckte Glasschale, bringt über den G-Flecken ein Stück mit destilliertem Wasser gewaschenes und getrocknetes Glasfaserpapier X 934-H (H. Reeve Angel & Co) und eluiert aufsteigend 3 Std lang mit dest. Wasser. Hierbei wandert G vollkommen in das Glasfaserpapier ein, wovon man sich nachträglich durch Besprühen des Whatman-Papieres mit 0,3%iger äthanolischer p-Aminohippursäurelösung überzeugen kann, welches noch den Nachweis von 1 μg G ermöglicht. Zuletzt nimmt man das Glaspapier ab und analysiert es nach der Phosphatmethode von Somogyi[1], wobei man 7 ml Reagens auf 14 ml verdünnt. Es lassen sich G-Mengen von 0,5—2,0 mg bestimmen.

K. Söllner

Zum Nachweis der γ-Aminobuttersäure in Weizen- und Roggenkeimen sind M. Rohrlich und R. Rasmus[2] papierchromatographisch vorgegangen. Bei Verwendung des üblichen Trennmittels Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) zeigen Tyrosin, α- und γ-Aminobuttersäure die gleichen R_f-Werte. Aus dem mit diesem Fließmittel an dieser Stelle erhaltenen Flecken, der also die drei Aminosäuren enthalten konnte, wurden diese mit Wasser eluiert und dann erneut papierchromatographisch behandelt unter Benützung des Fließmittels Isopropanol-Eisessig-Wasser (25 : 6 : 5). Tyrosin und γ-Aminobuttersäure sind nun deutlich getrennt. — Zur *quantitativen Bestimmung von γ-Aminobuttersäure* wurde nach K. V. Giri und N. A. N. Rao[3] verfahren. Es wurde mit Ninhydrin entwickelt, die Farbstreifen wurden mit einem Gemisch aus 99 Teilen 50%igem n-Propanol und 1 Teil 0,5%iger $CuSO_4$-Lösung eluiert. Die Farbstärke der erhaltenen Lösungen wurde photometrisch gemessen.

L. Acker

Zur Bestimmung des Trockensubstanz- und Stärkegehalts von Kartoffeln überprüft A. Metzger[4] die Methodik der Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der Beziehung zwischen dem spezifischen Gewicht der Kartoffeln und diesen beiden Kriterien. Über die Durchführung und die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche haben bereits L. Gisiger und A. Metzger[5] berichtet. Ergänzend sei folgendes angeführt. Die Bestimmung der Stärke erfolgt als Rohstärkebestimmung nach Ewers in der Modifikation von Hals-Heggenhougen. Sie ergibt im Vergleich zur Autoklav-Methode, bei der eine bestimmte Menge Kartoffelbrei mit dest. Wasser aufgeschlämmt, im Autoklav erhitzt (2,5 Std, 3,5 Atm.) und die Stärke nach Inversion im Filtrat polarimetrisch bestimmt wird, einen um 0,25% niedrigeren

[1] J. biol. Chemistry **160**, 61 (1945).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 313—316 (1956). Vers.-anst. f. Getreideverwertung, Berlin.

[3] Current Sci. **20**, 195 (1951); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954).

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 344—350 (1956). Eidg. Agrikulturchem. Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern (Schweiz).

[5] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **75**, 204 (1956); vgl. diese Z. **157**, 287 (1957).

Wert, während MAERCKER auf frische Kartoffeln berechnet, einen Unterschied von etwa 1% fand. Bei den Versuchen über die geeignetste Methode zur Herstellung von Durchschnittsproben wird festgestellt, daß die Kartoffeln eine nichthomogene Zusammensetzung aufweisen. Der Trockensubstanzgehalt verteilt sich von außen nach innen in schalenförmigen Partien (im Zentrum mit 17,9% am geringsten, nach der Peripherie hin zuerst bis 26,3% zunehmend, dann wieder auf 18,2% abfallend). Ein Verfahren zur Erzielung einer guten Durchschnittsprobe wird angegeben. Bei der früher zur Erlangung einer Durchschnittsprobe vorgenommenen Vermahlung größerer Proben lufttrockener Substanz wird im Verlauf der Trocknung ein Teil der Kartoffelstärke abgebaut. Die in den bekannten Tabellen von MAERCKER und FOTH aufgeführten Stärkegehalte liegen insbesondere bei den tieferen spezifischen Gewichten wesentlich niedriger als die vom Verf. ermittelten, die von DE VRIES angegebenen in der Mitte zwischen den beiden anderen. Trotz der geringen mittleren Fehler der Einzelbestimmungen weichen verhältnismäßig viele Bestimmungen um mehr als 1% von der Linie des mittleren Gehalts ab. Deshalb kann die Methode der Bestimmung des spezifischen Gewichts für die Ermittlung des Einflusses von Kultur- und Züchtungsmaßnahmen auf Trockensubstanz- und Stärkegehalt vor allem bei verschiedenen Kartoffelsorten nur mit Vorbehalt angewendet werden, jedoch darf z. B. der Einfluß der Düngemaßnahmen innerhalb ein und derselben Sorte eher nach dem spez. Gewicht beurteilt werden. H. R. PETRI

Zur Bestimmung der Mehlqualität ermitteln J. POMERANZ und C. LINDNER[1] den Elektrolytgehalt filtrierter Mehlsuspensionen durch Kationenaustausch und Titration der entstandenen Säure[2]. Die im Mehl bereits vorhandene Säuremenge muß gesondert bestimmt und von der gefundenen Menge abgezogen werden. Der Korrelationsfaktor mit der konventionellen Aschebestimmungsmethode (in einem thermostatisch kontrolliertem Muffelofen bei 600° C) beträgt 0,90, kann unter geeigneten Bedingungen aber noch höher sein. Aus dem Laugeverbrauch kann der Aschegehalt des Mehles nach der Gleichung $y = 0{,}113\,x - 0{,}122$ mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit berechnet werden. (In der Gleichung bedeuten y den Aschegehalt in Prozenten, x die Anzahl Milliliter n Alkalilauge, die zur Neutralisation der durch die Elektrolyte aus 100 g Mehl freigemachten Säure benötigt werden.) — Das Verfahren gibt auf 0,05 ml 1n Natronlauge reproduzierbare Werte. Die Ergebnisse werden durch Lagerung unter normalen Bedingungen nicht beeinflußt. Die Methode gestattet die Bestimmung der „ursprünglichen" Asche neben zugefügtem Calciumcarbonat, dessen Menge nach einer von FEIGL[3] angegebenen Tüpfelreaktion rasch und mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann (s. unten). — *Arbeitsvorschrift.* 25 g Mehl werden in einem Erlenmeyer-Schliff-Kolben (500—750 ml) in 250 ml dest. Wasser unter kräftigem Schütteln suspendiert und nach Herstellung der Suspension noch dreimal in Abständen von 10 min geschüttelt. Nach 30 min, während derer man die Suspension bei 25° C (± 2° C) hält, wird unter nochmaligem Aufgießen des anfänglich trüben Filtrats filtriert; nach weiteren 30 min werden 50 ml der fast klaren Lösung auf etwa 400 ml verdünnt und nach Zugabe von 1 ml einer 1%igen alkoh. Phenolphthaleinlösung mit 0,1 n Natronlauge mittels einer Halbmikrobürette bis zum Auftreten einer beständigen blaßrosa Färbung titriert. Weitere 50 ml der Lösung werden nach Verdünnung auf etwa 100 ml durch eine Säule von Amberlite

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 330—334 (1956). Ministry of Trade and Industry, Food Testing Lab., Haifa (Israel).

[2] POMERANZ, J., und C. LINDNER: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 239 (1954); vgl. diese Z **145**, 137 (1955).

[3] Laboratory Manual of Spot Tests (1943), S. 227.

IR 120 (vgl. Fußnote [2], S. 302) mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min geschickt, die Säule wird mit 400 ml dest. Wasser (6—8 ml/min) säurefrei gewaschen und das Eluat wie oben titriert. Eine Regenierung der Säule mit 10%iger Salzsäure ist erst nach 4 Bestimmungen notwendig. — Zur Abschätzung des Calciumcarbonatgehalts werden 0,1 g des Mehles in die Mitte eines runden, flachen, weißen Porzellantiegels gegeben und im elektrischen Ofen (1100° C) verascht, bis die Asche so weiß als möglich geworden ist. Nach Abkühlung wird mit einem Tropfen der Reagenslösung [2,8 g $Mn(NO_3)_2$ und 3,39 g $AgNO_3$ in 100 ml Wasser gelöst, tropfenweise mit 0,1 n NaOH-Lösung bis zum Fällungspunkt versetzt und filtriert] benetzt, wodurch sich die Asche nach Grauschwarz verfärbt. Sowohl die Zeit bis zum Auftreten des Flecks als auch die Intensität der Farbe sind vom Calciumcarbonatgehalt abhängig. Durch Vergleich mit Proben von bekanntem Gehalt können innerhalb eines Calciumcarbonatzusatzes von 0,1—0,5% Unterschiede von 0,1% $CaCO_3$ erkannt werden. H. R. Petri

Zur Kennzeichnung von Milchprodukten und deren Umwandlungsprodukten haben R. Schober und H. Hetzel[1] die Papierelektrophorese herangezogen. Es wird in der Apparatur von F. Turba und H. J. Enenkel[2] auf Whatman Nr. 1-Papier und mit Michaelis-Pufferlösung von p_H 8,4 gearbeitet. Bei 6 V/cm wird 8—10 Std elektrolysiert und in üblicher Weise mit Azocarmin B gefärbt. Zur quantitativen Untersuchung der Farbzonen wird mit methanolischer Natronlauge eluiert und photometriert. Caseinfraktionen werden außerdem auf den N-Gehalt und (nephelometrisch) auf den Phosphatgehalt untersucht, so daß milchwirtschaftlich wertvolle Aussagen über Sterilisierungsmethoden und über die Käsereifung, aber auch über die Beschaffenheit einer Milch möglich sind, die erörtert werden. K. Cruse

Milchproteinbestimmung. R. Schober und H. F. Hetzel[3] untersuchen die Anwendbarkeit der von ihnen[4] ausgearbeiteten photometrischen Milchproteinbestimmung mit Amidoschwarz 10 B und der zur Milcheiweißbestimmung abgeänderten titrimetrischen Thrombocidmethode für Blutserumprotein nach W. Seitz und W. Eberhard[5] auf verschiedene Molkereiprodukte (Magermilch, Vollmilch, Sterilmilch, Joghurtmilch, Molke), patholog. Milch (gelber Galt) und Colostralmilch, wobei die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl als Vergleichsverfahren dient. Zur Erkennung eines scharfen Endpunkts gehen sie von Magermilch aus. Die sehr einfache Thrombocidmethode erfordert frische und native Proteine. Die Eiweißlösung soll zur Erzielung eines scharfen Endpunkts 0,05—0,1%ig sein. Die Rührgeschwindigkeit in der Eiweißlösung und vor allem die Tropfgeschwindigkeit der Thrombocidlösung müssen konstant gehalten werden. Das letzte läßt sich durch eine an die Bürette angeschlossene Mikrocapillare erreichen. Nach den Untersuchungen der Verff. lassen sich die Milchproteine bei p_H 2,5 durch Amidoschwarz 10 B und Thrombocid quantitativ ausfällen. Beide Bestimmungsmethoden zeigen bei normaler Frischmilch gute Übereinstimmung mit den nach Kjeldahl ermittelten Werten, während sich bei Colostral- und pathologischer Milch höhere Eiweißwerte ergeben. Bei den Molken wird stets ein zu niedriger Eiweißwert erhalten, aus dem

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 323—327 (1956). Milchwirtsch. Lehr- u. Forsch.-Anst., Wangen, Allgäu.

[2] Naturwissenschaften **37**, 93 (1950); vgl. diese Z. **142**, 292 (1954).

[3] Milchwissenschaft **12**, 12—14 (1957). Milchwirtsch. Lehr- und Forsch.-Anst., Wangen/Allgäu.

[4] Schober, R., und H. F. Hetzel: Milchwissenschaft **11**, 123 (1956); vgl. diese Z. **154**, 313 (1957).

[5] Klin. Wschr. **1952**, 972; vgl. diese Z. **139**, 159 (1953).

sich jedoch durch Multiplikation mit dem Faktor 1,2 annähernd der Kjeldahl-Wert ergibt. Einem niedrigen Säuregrad (unterhalb 6) entspricht durchweg auch ein geringer Eiweißgehalt. — *Arbeitsvorschrift. Abgeänderte Thrombocidmethode.* 20 ml der mit Wasser auf das zehnfache Volumen gebrachten Magermilch läßt man in dünnem Strahl zu 50 ml 0,01 n Salzsäure zufließen, die sich in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben befinden, wobei die Säurelösung zur Vermeidung der isoelektrischen Ausfällung von Casein kräftig mit einem Magnetrührer gerührt wird. Man erhält so eine farblose, klare Eiweißlösung von p_H 2,3—2,5. Zur besseren Verfolgung des Flockungsvorgangs gibt man bei sehr geringem Proteingehalt 2—3 Tr. einer wäßrigen 0,1%igen Amidoschwarzlösung zu. Dann wird bei schwachem Rühren aus einer Bürette Thrombocidlösung (0,06%ige wäßrige Lösung von Depot-Thrombocid*) zugetropft (15—20 Tr. min) und die Lösung mit einer 60-Wattlampe frontal im Abstand von 20 cm beleuchtet. Kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunkts wird die Proteinlösung intensiv trübe, im Äquivalenzpunkt tritt nach wenigen Sekunden Flockung des Eiweißes ein. Die Eichung der Thrombocidlösung, die in einer dunklen Flasche aufbewahrt wird, erfolgt mit einer Proteinlösung bekannten Gehalts und muß jeden 2. Tag wiederholt werden. H. R. Petri

Ein rasches, einfaches und hinreichend genaues Verfahren zur Bestimmung des Lysingehalts in Milch und Milchprodukten, das auch auf andere Nahrungs- und Futtermittel angewendet werden kann, beschreiben R. Schober und I. Prinz[1]. Es beruht auf der Kupplung der freien ε-Aminogruppe des Lysins im Proteinverband mit Dinitrofluorbenzol (DNFB) nach F. Sanger[2], Hydrolyse des Proteins, Entfernung der Dinitrophenyl-(DNP)-Monoaminsäuren (endständige Aminosäurereste) durch Ausäthern und photometrischer Ermittlung der ε-N-DNP-Lysinmenge. Verff. führen Bestimmungen des Lysingehalts und gleichzeitig des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl in Vollmilch- und Magermilchpulver (Walzen- und Sprühverfahren) sowie Magermilch auch in Abhängigkeit von der Erhitzung (20 min auf 100°, 110° und 120° C) durch, wobei bei den Trockenmilchpulvern keine signifikante, bei drastischem Erhitzen von Magermilch jedoch eine deutliche Verminderung des Lysingehalts (z. B. von 8,20% Lysin vom Gesamteiweiß auf 7,6%) festgestellt worden ist. Die einzelnen Ergebnisse sind tabellarisch wiedergegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 1 ml Milch oder 100 mg Milchpulver werden in einem Zentrifugenglas mit eingeschliffenem Stopfen mit 2 ml konz. Natriumhydrogencarbonatlösung und 3 ml 10%iger methanol. DNFB-Lösung versetzt und 2 Std im Dunkeln geschüttelt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung abgegossen. Der Niederschlag wird 4mal mit Methanol und 1mal mit 0,02 n Salzsäure gewaschen und dann in genau 5 ml Hydrolysen-Säuregemisch (Ameisensäure : Essigsäureanhydrid : konz. Salzsäure = 90 : 5,5 : 60) ggf. unter Erwärmen im Wasserbad gelöst. 0,5 ml dieser Lösung werden in einem Bombenrohr 12 Std bei 100° C im Sandbad hydrolysiert, nach der Hydrolyse in ein Zentrifugenglas mit Schliffstopfen übergespült, 3mal ausgeäthert, mit Wasser in ein 100 ml-Meßkölbchen gebracht und nach Neutralisation mit 1n Natronlauge mit 1%iger Natriumhydrogencarbonatlösung zur Marke aufgefüllt. Dann wird die Extinktion bei 365 mμ gemessen. Der Lysingehalt wird einer mit ε-N-DNP-Lysin[2] hergestellten Eichkurve entnommen. — Bei 20 Lysinbestimmungen von Proben derselben Magermilch ergab sich eine mittlere Extinktion von 0,375 bei einer Streuung von 0,0037 und einem Variationskoeffizienten von 0,98%. H. R. Petri

* Hersteller-Fa.: Dr. Willi Berend, K.G., München-Solln.

[1] Milchwissenschaft **11**, 466—468 (1956). Milchwirtschaftl. Lehr- u. Forsch.-Anstalt Wangen/Allgäu.

[2] Biochemic. J. **40**, 261 (1946).

Zur Bestimmung des Fremdwassergehaltes in geronnenen Milchproben empfiehlt J. Effern[1] neben der früher vorgeschlagenen Berechnung aus dem Aschegehalt[2], die Methode der indirekten Gefrierpunktsbestimmung nach Beckel-Bohm[3,4] aus der Refraktion des Bleiserums (das Bleiserum der Milch ist vom Säuregrad praktisch unabhängig) und dem Gehalt an Chlorionen (Milligramme in 100 ml Milch). Bohm[3] hat eine Tabelle aufgestellt, die gestattet, eine Wässerung bis zu 40% aus dem indirekt ermittelten Gefrierpunkt zu berechnen. — *Arbeitsweise.* Zur Herstellung des Bleiserums werden 50 ml der Milchprobe mit 2,5 ml Bleiessig (DAB 6) versetzt, gut geschüttelt und durch ein doppeltes Faltenfilter Schl. & Sch. Nr. 588, 18,5 cm ⌀) filtriert. Man erhält ein wasserklares Serum, das bei 20° C refraktometriert wird. Der Gehalt an Chlorionen wird nach der Vorschrift des Methodenbuches[5] maßanalytisch bestimmt. Dabei hat sich der von Bohm[6] empfohlene Zusatz von Dioxan zur besseren Erkennung des Titrationsendpunktes sehr gut bewährt. Verschiedene Versuchsreihen zeigen, daß die errechneten Fremdwassergehalte von den tatsächlich vorhandenen um bis zu 3% abweichen. Das Verfahren ist also weniger genau als die früher vorgeschlagene Berechnung aus dem Aschegehalt des Spontanserums. Die indirekte Gefrierpunktbestimmung ist aber erheblich schneller und einfacher auszuführen als die Aschebestimmung und wird deshalb als sehr geeignet empfohlen. K. Machner

Zur Wassergehaltsbestimmung in Butter gibt G. Schwarz[7] die von der Methodenkommission vorgeschlagene Einheitsmethode bekannt, die nach Genehmigung durch die zuständigen Stellen in entscheidenden Fällen benutzt werden muß. Der Vorschlag umfaßt Definition des Wassergehalts (der beim Trocknen der Butter ermittelte Gewichtsverlust in Gew.-% ausgedrückt), Probenahme (Hinweis auf die Probenahme-Grundregeln für Milch und Milchprodukte[8] und Sondervorschriften bezüglich der Menge, Handhabung des Butterbohrers, Verpackung und Aufbewahrung der Proben sowie ihrer Mindestzahl bei größeren Partien), Vorbereitung der Probe für die Untersuchung (Temperierung der Butterstücke auf 18—20° C vor Entnahme der Bohrlinge), erforderliche Geräte und Arbeitsvorschrift. Die Wassergehaltsbestimmung erfolgt nach der Trockenschrankmethode im Aluminiumbecher bei 105° C oder nach der Schnellmethode, bei der das Wasser durch Erhitzen des Bechers auf einer elektrischen Heizplatte, einem Elektrobrenner oder einer feinen, nicht rußenden, kleinen Flamme verdampft wird. Die Genauigkeit beider Methoden beträgt ± 0,1%. H. R. Petri

Ein Beitrag zur Verwendung der Thiobarbitursäuremethode für die Feststellung oxydativer Veränderungen in der Butter wird von E. Černà, J. Mašek und M. Vedlich[9] geliefert. Die Methode beruht auf einer Reaktion zwischen 2-Thiobarbitursäure und den bei der Oxydation der Fette entstandenen Produkten, wobei

[1] Milchwissenschaft **12**, 97—98 (1957). Staatl. Lebensm.-Unters.-Anst., Offenburg.

[2] Effern, J.: Milchwissenschaft **11**, 88 (1956); vgl. diese Z. **154**, 68 (1957).

[3] Beckel, A.: Z. Unters. Lebensmittel **62**, 170 (1931); **64**, 144 (1932); vgl. diese Z. **89**, 373 (1932); **94**, 219 (1933).

[4] Bohm, Vereinfachte Berechnung indirekter Gefrierpunktswerte von Milch und Sauermilch. Mitteil.-Blatt 1950, S. 73.

[5] Methodenbuch Bd. VI, S. 15.

[6] Mitteil.-Blatt 1956, S. 53.

[7] Milchwissenschaft **12**, 14—15 (1957).

[8] Milchwissenschaft **9**, 94 (1954); Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 361 (1954).

[9] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 86—88 (1957). Forsch.Anst. f. Milch und Eier, Prag (ČSR).

sich das ursprünglich farblose bis gelbliche Thiobarbiturreagens je nach dem Oxydationsgrad des Fettes rosa bis rotviolett färbt. Der Grad der Veränderung des Fettes läßt sich durch colorimetrische Messung der entstandenen Farbintensität feststellen. Die Messung wird bei niedrigen p_H-Werten (1,2—2,6) durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Die Butterprobe wird bei einer Temperatur von höchstens 45° C geschmolzen und filtriert. 3 g des Fettes werden in einem Reagensglas mit 8 ml Wasser, 3 ml 20%iger Trichloressigsäure und 6 ml Reagenslösung versetzt, die durch Mischen von 2 Teilen Lösung A mit 1 Teil Lösung B und Einstellen des p_H-Wertes auf 2,5 gewonnen wird. (Lösung A: Eine Lösung von 1 g Thiobarbitursäure in etwa 50 ml warmem Wasser wird mit 1,65 ml 4 n Natronlauge versetzt. Man kühlt ab, gibt zu der Lösung 0,35 ml 4 n Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und entfärbt nötigenfalls durch mehrfaches Schütteln mit Aktivkohle. Lösung B: Man löst 59 g Natriumcitrat-dihydrat in 50 ml konz. Salzsäure und ergänzt mit Wasser auf 400 ml.) Nach kräftigem Schütteln wird das Reaktionsgemisch 10 min im siedenden Wasserbad erhitzt, danach rasch abgekühlt. Der entstandene Verdampfungsverlust wird durch Zugabe von Wasser ersetzt. Wenn die Lösung ganz klar ist, mißt man die Extinktion der unteren Wasserschicht im Colorimeter bei einer Wellenlänge von 530 mμ (grünes Filter). Oft entsteht jedoch bei der Reaktion eine feine Trübung, die den Vergleich im Colorimeter unmöglich macht. In diesem Falle wird eine Vergleichsskala aus Kobaltnitratlösungen empfohlen [5, 10, 20, 30, 40 und 50 g $Co(NO_3)_2$/Liter]. Dabei können alle Muster bewertet werden, da das Auge trotz Trübung die Färbung genau in eine bestimmte Reihenfolge einzuteilen vermag. K. Machner

Über das Ergebnis der Wassergehaltsbestimmung von Butter in Abhängigkeit von der Arbeitsweise mit und ohne Verteilungsmitteln berichten A. Seuss, F. Kiermeier und F. J. Brunner[1]. Eingehende Untersuchungen wurden angestellt mit dem Ziel, beim gravimetrischen Verfahren (Trockenschrankmethode) einen systematischen Vergleich zwischen der Arbeitsweise mit dem bisher angewandten Verteilungsmittel Seesand und dem neuerdings vorgeschlagenen Verteilungsmittel Kochsalz in bezug auf dadurch bedingte unterschiedliche Ergebnisse durchzuführen und zu prüfen, ob sich bei der gravimetrischen Wasserbestimmung nicht überhaupt jedes Verteilungs- bzw. Verreibungsmittel erübrige. Um zu vergleichbaren Zahlen zu kommen, wurde jede Butterprobe im Verlaufe derselben Versuchsreihe gleichzeitig nach der Trockenschrankmethode mit den Verteilungsmitteln Seesand und 5 Handelsmarken von Kochsalz [Natriumchlorid (Merck) a) zur Analyse; b) reinst, getrocknet, fein gepulvert; c) reinst, getrocknet; d) reinst, kristallisiert DAB 6; e) Kochsalz, ohne Reinheitsangabe] sowie ohne Verteilungsmittel und nach der Schnellmethode in Form von Doppelbestimmungen untersucht. Insgesamt wurden auf diese Weise 10 Butterproben (10 Versuchsreihen) geprüft und die erhaltenen Ergebnisse statistisch ausgewertet. Dabei wurde festgestellt, daß die geprüften Salze a, b, c und d im Hinblick auf die Genauigkeit der Arbeitsweise, in bezug auf die statistisch gesicherte Gleichartigkeit der Ergebnisse, wie auch hinsichtlich der Trocknungszeit dem Verteilungsmittel Seesand gleichwertig sind. Bei Verwendung von Kochsalz mit nicht definiertem Reinheitsgrad trifft diese Feststellung nur beschränkt zu, da trotz ausreichender Genauigkeit niedrigere Ergebnisse erhalten werden als mit Seesand. Außerdem ist eine vergleichsweise fast doppelt solange Trocknungsdauer notwendig. Bei der gravimetrischen Methode (Trocknung in einstündigen Intervallen bei 103—105° C bis zur Gewichtskonstanz) ist die Arbeitsweise mit Verteilungsmitteln der Arbeitsweise

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 89—98 (1957). Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft, Weihenstephan.

ohne Verteilungsmittel in bezug auf Genauigkeit und Zeitaufwand vorzuziehen. Es besteht keine Notwendigkeit, die Butterprobe mit dem Verteilungsmittel zu verreiben. K. MACHNER

Zur Bestimmung von Diacetyl in Butter verbessert M. BROGIONI[1] sein früher[2] beschriebenes Verfahren insofern als die Farbmessung jetzt mit dem Beckman-DU-Spektrophotometer bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums 350 mμ gegen einen Blindwert der Reagentien erfolgt. Das Beersche Gesetz ist genau erfüllt. Die zu messende Lösung muß vollkommen klar sein; man filtriert also nach der Entwicklung der Farbe durch ein gutes aschenfreies Filter. L. ACKER

Bemerkungen über die jodometrischen Verfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl in Speiseölen. H. HADORN, K. W. BIEFER und H. SUTER[3] überprüften die von C. FRANZKE[4] kritisierte Methode von H. HADORN und R. JUNGKUNZ[5] und stellten Vergleiche mit der Methode SULLY in der von FRANZKE abgeänderten Form sowie mit der Methode D. H. WHEELER[6] an, wobei die Bestimmungen nach allen drei Methoden jeweils am gleichen Tag, möglichst zur gleichen Zeit durchgeführt wurden. Dabei ergaben sich bei handelsüblichen Ölen mit einer Peroxydzahl bis etwa 20 nach allen Methoden gut übereinstimmende Werte. Bei extrem hohen Peroxydzahlen lagen die nach HADORN und JUNGKUNZ ermittelten Werte im äußersten Fall um $^1/_3$ zu niedrig, während FRANZKE nur rund $^1/_7$—$^1/_{10}$ der nach den anderen Verfahren ermittelten Zahlen fand. Nach Ansicht von FRANZKE sind die zu niederen Peroxydzahlen darauf zurückzuführen, daß die Kaliumjodidmenge (0,1 g) bei der Methode HADORN und JUNGKUNZ zu gering ist. Zur Klärung dieser Frage untersuchten Verff. den Einfluß der Kaliumjodidmenge und der Korngröße auf die Peroxydzahl und stellten fest, daß die Resultate nicht in erster Linie durch die Kaliumjodidmenge, sondern durch die Korngröße des verwendeten Kaliumjodids beeinflußt wurden. Wie die Bestimmung der Löslichkeit von Kaliumjodid unterschiedlicher Korngröße in Eisessig-Chloroform (2 : 1) zeigte, war bei Verwendung von zu wenig fein pulverisiertem Kaliumjodid und bei Anwendung von nur 0,1 g nach HADORN und JUNGKUNZ infolge der zu kleinen Oberfläche nicht genügend Kaliumjodid in Lösung, um bei Ölen mit hoher Peroxydzahl den gesamten Sauerstoff umzusetzen. Man erhält daher mit mittelfein pulverisiertem Kaliumjodid viel zu niedere Werte, während man mit feinst pulverisiertem fast ausnahmslos annähernd richtige Werte findet. Bei den einzelnen Methoden zur Bestimmung der Peroxydzahl können recht verschiedene Umstände zu abweichenden Resultaten führen (sog. „Sauerstoff-Fehler", Menge und Korngröße des verwendeten Kaliumjodids, u. U. zum Lösen des Kaliumjodids benutzte Wassermenge). — Bei der sehr einfachen und raschen Methode WHEELER fällt das Begasen und Erhitzen des Reaktionsgemisches weg und das Kaliumjodid wird als wäßrige Lösung zugesetzt, wodurch die durch unterschiedliche Korngröße bedingten Fehler vermieden werden. Die von Verff. hinsichtlich der Reagentienmenge abgeänderte Methode WHEELER liefert gut reproduzierbare Resultate, die mit den nach den anderen Verfahren ge-

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 499—501 (1956). Univ. Perugia (Italien).

[2] BROGIONI, M.: Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 56 (1955); vgl. diese Z. **148**, 358 (1955/56).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 316—323 (1956). Lab. des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (V. S. K.) Basel.

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 108 (1956); vgl. diese Z. **154**, 66 (1957).

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 495 (1953); vgl. diese Z. **144**, 289 (1955).

[6] Oil and Soap **9**, 89 (1932).

fundenen gut übereinstimmen. Sie wird daher an Stelle der Methoden nach Lea, Täufel und Rothe, Hadorn und Jungkunz sowie Sully, bei welchen das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt wird, empfohlen. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 1 g Fett oder Öl wird in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben auf ± 5 mg genau abgewogen und in 10 ml einer Eisessig-Chloroformmischung (3 + 2) unter Umschwenken gelöst. Nach gleichmäßiger Lösung des Fettes oder Öles gibt man aus einer Bürette 0,2 ml Kaliumjodidlösung zu (möglichst frisch, kalt gesättigt; der Blindwert ist etwa alle Stunden zu kontrollieren), schwenkt von Hand während genau 1 min um, verdünnt mit 20 ml Wasser, setzt 0,5 ml 1%ige Stärkelösung zu und titriert sofort mit 0,01n Thiosulfatlösung. In analoger Weise wird ein Blindversuch mit den Reagentien, aber ohne Öl ausgeführt. Peroxydzahl POZ = $5\ (a—b)/E$, worin a = ml 0,01n $Na_2S_2O_3$ im Hauptversuch, b im Blindversuch, E = Einwaage bedeuten. H. R. Petri

Den Nachweis von Sojabohnenöl führen K. W. Biefer und H. Hadorn[1] auf Grund des Gehaltes an δ-Tocopherol auf papierchromatographischem Wege, nachdem sie festgestellt haben, daß alle anderen Öle außer Senfsamenöl kein δ-Tocopherol enthalten. Für die Unterscheidung von Senfsamenöl wird der papierchromatographische Nachweis von Erucasäure, die im Senfsamenöl, aber nicht im Sojaöl enthalten ist, vorgeschlagen. Aus den zu untersuchenden Ölen werden die Tocopherole nach Verseifen chromatographisch isoliert und dann im zweidimensionalen Papierchromatogramm aufgetrennt. Im einzelnen wird folgendermaßen vorgegangen: 2 g Öl oder Fett werden nach Zugabe von 4 ml Pyrogallollösung (5% in abs. Äthanol) und 1 ml Kalilauge (40,0 g KOH + 27,0 ml Wasser) 30 min auf dem Wasserbad verseift. Die Seifenlösung wird nach Verdünnen mit 16 ml Wasser 3mal mit Äther (15 + 10 + 5 ml) in einem kleinen Scheidetrichter ausgeschüttelt, wobei man darauf achten muß, daß keine Emulsionen entstehen. Die vereinigten Ätherextrakte werden 2mal mit Wasser (15 + 10 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Zur chromatographischen Reinigung wird eine Säule aus Floridinerde und Silicagel folgendermaßen hergestellt: 1,0 g Floridinerde wird mit 5,0 ml konz. Salzsäure und 0,2 g Zinn(II)-chlorid kurz zum Sieden erhitzt und anschließend in das Chromatographierohr eingeschwemmt. Man wäscht mit 10 ml abs. Äthanol säurefrei und dann 5mal mit je 5 ml Benzol. Dann wird 1 g Silicagel zugegeben und mit Benzol befeuchtet. Auf diese Säule gibt man den in 1—2 ml Benzol gelösten Extraktionsrückstand. Bei leichtem Saugen wird 5mal mit je 5 ml Benzol gewaschen. Aus der Benzollösung, die frei ist von Sterinen, Vitamin A und Carotinen, wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert, die letzten Reste werden mit Kohlendioxyd oder Stickstoff vertrieben. Zur Papierchromatographie wird Papier Schl. & Sch. 2043b in Streifen von 11,5 cm Breite und 36 cm Länge geschnitten und zur Imprägnierung durch eine Lösung von 10% Petroleum (Kp 230—270° C) in Petroläther (Kp 30—50° C) gezogen. Nach Verdunsten des Petroläthers müssen die Streifen bald verwendet werden. Der Rückstand der Benzollösung wird in 1,5 ml 95%igem Alkohol gelöst, bei Ausscheidung von Kohlenwasserstoffen wird durch ein Wattebäuschchen filtriert. Von dieser Lösung werden 0,005 oder 0,01 ml, entsprechend 6,7 bzw. 13,4 mg Öl, aufgetragen. Man arbeitet aufsteigend (5—6 Std, Laufstrecke 14—16 cm) mit einem Fließmittel aus 250 ml abs. Äthanol, 15 ml n-Butanol, 30 ml Wasser, 5 ml Essigsäure (98 bis 100%) und 10 ml Petroleum (Kp 230—270° C). Die Papierchromatogramme werden 15 min bei 105—110° C getrocknet und dann in einem Bad aus 100 ml 0,2%iger Eisen(III)-sulfatlösung, 100 ml 0,1%iger Kaliumcyanoferrat(III)-lösung, 200 ml

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 47, 445—455 (1956). Lab. VSK, Basel (Schweiz).

Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure behandelt. Die einzelnen Tocopherole erscheinen nacheinander als hellblaue Flecken, zuletzt das δ-Tocopherol. Die überschüssige Badflüssigkeit wird durch kurzes mehrmaliges Durchziehen der Papierstreifen durch fließendes Wasser ausgewaschen. Nach Behandeln mit 85%igem Alkohol sind die Flecken unbeschränkt haltbar. — In Verschnitten läßt sich Sojaöl bis zu 10% mit Sicherheit nachweisen. L. Acker

Über die Bestimmung des Eiweißgehaltes von Fleisch und Leber aus ihren „Albuminoidammoniak"-Werten berichtet S. N. Mitra[1]. Nach einem früher für Fisch angegebenen Verfahren[2] bestimmt der Verf. den Eiweißgehalt von *Ziegen-, Hammel-, Schweine-, Rinder- und Geflügelfleisch* sowie von *Ziegen- und Geflügelleber*. Die mit der Methode erhaltenen Werte stimmen mit denen der üblichen Kjeldahl-Methode gut überein. Das Verfahren ist zeitsparend. E. Müller, Würzburg

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung flüchtiger Säuren und Basen in Fischfleisch, die auf Vakuumdestillation beruht und für Routineanalysen geeignet ist, berichten T. Tomiyama, A. A. Da Costa und J. A. Stern[3]. Verff. haben eine Apparatur entwickelt, deren Handhabung und Kontrolle außerordentlich einfach und deren Konstruktion raumsparend ist. Während die offiziellen Methoden recht zeitraubend sind, zeichnet sich dieses Verfahren durch äußerste Schnelligkeit ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit und dadurch aus, daß dank der Möglichkeit einer einfachen und schnellen Reinigung der Apparatur die einzelnen Bestimmungen schnell hintereinander ausgeführt werden können. Die Destillation zur Bestimmung der flüchtigen Basen dauert nur etwa 5 min, zur Bestimmung der flüchtigen Säuren insgesamt nur etwa 10 min. Anschließend werden die flüchtigen Säuren mit Neutralrot, die flüchtigen Basen mit Methylrot als Indicator titriert. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur mit einer Photographie und einer Zeichnung sowie eine genaue Arbeitsvorschrift kann dem Original entnommen werden. Die Ergebnisse der einzelnen an Modellextrakten mit Essigsäure- und Ameisensäurezusatz sowie an Heilbuttfleisch ohne und mit Zusatz von Ameisensäure, Essigsäure oder Ammoniumsulfat durchgeführten Untersuchungen werden tabellarisch wiedergegeben. Außerdem wird eine Methode zur Vorbereitung der Proben durch Enteiweißung mit einer $MgSO_4$-Lösung beschrieben, mit der ein relativ haltbarer, für beide Bestimmungen geeigneter Extrakt hergestellt werden kann. H. R. Petri

Über eine Methode zur Bestimmung der Ranzidität in Fischereiprodukten nach der 2-Thiobarbitursäure (TBS)-Methode berichten T. C. Yu und R. O. Sinnhuber[4]. Die Farbreaktion von TBS mit Oxydationsprodukten ungesättigter Lipoide ist schon von anderen Autoren zur Ermittlung der Ranzidität von Milchprodukten, gefrorenem Schweinefleisch, Fetten und Ölen angewendet worden. Verff. umgehen bei dem Verfahren die zeitraubende Fettextraktion und führen die Bestimmung an der intakten Probe durch. Die Methode ist einfach und gibt bei Fischöl, Fischmehl, Dosen- und Gefrierfischprodukten reproduzierbare Ergebnisse. Bei vielen Produkten scheint zwischen Geschmack- und TBA-Werten eine Beziehung zu bestehen. 11 an ein und derselben Probe ausgeführte Bestimmungen zeigen bei einem Mittelwert von 0,406 eine Normalabweichung von 0,002. Die Methode kann als Qualitätsmaß für gelagerte Fischereiprodukte dienen. — *Arbeitsvorschrift.* 0,220—0,260 g Fisch-

[1] Sci. and Cult. **22**, 281—282 (1956).

[2] Mitra, S. N.: J. Sci. ind. Res. **15** C, 100 (1956); vgl. auch diese Z. **145**, 119 (1955).

[3] Food Technol. **10**, 614—617 (1956). Univ. Seattle, Wash. (USA).

[4] Food Technol. **11**, 104—108 (1957). Oregon Agric. Experiment Station, Seafoods Lab., Astoria, Oregon (USA).

mehl oder Fischöl werden ohne umzuschütteln mit 4 ml dest. Wasser, 5 ml einer Pyridinhydrochlorid-Lösung (43 g + 8 ml 6 n Salzsäure mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt), 10 ml 20%ige (g/v) Trichloressigsäurelösung und 6 ml TBS-Reagens (nach H. I. Kohn und M. Liversedge[1] hergestellt, jedoch ohne Kohlebehandlung) versetzt. Der Kolben wird sofort in ein stark siedendes Wasserbad gestellt und von da ab wird genau 30 min am Rückflußkühler gekocht. Darauf werden durch das Kühlerende 75 ml einer Mischung aus 650 ml 0,6 n Salzsäure mit 50 ml 20%iger Trichloressigsäurelösung und 50 ml der erwähnten Pyridinhydrochloridlösung zugefügt, der Kolben wird mehrmals geschüttelt, weitere 10 min am Rückfluß gekocht und in einem Wasserbad auf Zimmertemperatur abgekühlt. Je nach der Ranzidität des Fischmehls variiert die Farbe von Rosa bis Tiefrot. Man zentrifugiert etwa 40 ml der Lösung, schüttelt 15 ml der klaren Lösung in einem Zentrifugenrohr mit 10 ml Petroläther kräftig, zentrifugiert wieder, wonach die Lösung völlig klar sein soll. Im Falle einer Trübung der Lösung sollte das Schütteln mit Petroläther wiederholt werden. Die Extinktion der klaren Lösung wird bei 535 mμ gemessen. Gelegentlich wird ein Reagensblindversuch vorgenommen. Die Ergebnisse werden in $E^{1\%}_{1cm}$ bei 535 mμ angegeben. Bei Proben von Dosenfisch, frischem oder Gefrierfisch werden zu 0,900 bis 1,100 g Einwaage 3 ml dest. Wasser zugegeben. Man rührt vor Zugabe der anderen Reagentien zur Vermeidung einer Klumpenbildung mit einem Rührstab durch und verfährt weiter wie beschrieben. H. R. Petri

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Nitrit in Fischmehl gründet R. Seibold[2] auf das Nitritbestimmungsverfahren von H. Zimmer[3], bei dem p-Nitranilin durch salpetrige Säure diazotiert und mit α-Naphthylamin gekuppelt wird, wobei ein roter, längere Zeit beständiger Azofarbstoff entsteht. Nach den Erfahrungen des Verf. erfolgt die Bestimmung zweckmäßig in einer Mischung von Wasser und Methanol im Verhältnis 1:1. Salze der Alkalien und Erdalkalien stören nicht, Schwermetalle höchstens durch ihre Eigenfärbung, während Reduktionsmittel (Na_2SO_3, $K_4[Fe(CN)_6]$) stören. Bei der Überprüfung der verschiedenen Verfahren zur Klärung der wäßrigen Fischmehlauszüge erweist sich die Klärung mit frischgefälltem Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumchlorid [nicht aus $Al_2(SO_4)_3$] in der Klärwirkung dem Carrezschen Verfahren ebenbürtig. Im Hinblick auf die spätere Nitritbestimmung bietet sie den Vorteil, daß etwa vorhandenes Eisen mit ausgefällt wird. Sulfat- und Phosphationen führen zu einer Beeinträchtigung der Klärwirkung, während Chlorid-, Bromid- und Nitrationen die Klärwirkung nicht beeinflussen. Bei Zusatzversuchen wurden die zu Fischmehlen zugesetzten Nitritmengen (20—60 μg $NaNO_2$) mit Maximalabweichungen von $\pm$ 0,5 μg wiedergefunden. — *Arbeitsvorschrift.* Man schüttelt 10 g Substanz in einem 250 ml-Stohmann-Kolben mit etwa 100 ml Wasser und 1 ml 2 n Natronlauge 30 min in der Schüttelmaschine, füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert. 50 ml des Filtrats werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 2 n NaOH-Lösung, hierauf langsam unter Umschütteln mit einer äquivalenten Menge 20%iger Aluminiumchloridlösung (Ermittlung in einem Vorversuch durch Titration gegen Methylrot) versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil des klaren, farblosen Filtrats wird nun in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert, mit Wasser auf etwa 20 ml ergänzt, mit 25 ml Reagenslösung (s. unten) versetzt und sofort mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach etwa 30 min mißt man die Extinktion bei 525 mμ. Die Aufstellung der Eichkurve erfolgt mit einer $NaNO_2$-Standard-

[1] J. Pharmacol. **82**, 292 (1944).

[2] Landwirtsch. Forsch. **10**, 50—55 (1957). Landesversuchsanst. f. Landw. Chemie, Stuttgart-Hohenheim.

[3] Diese Z. **151**, 258 (1956).

lösung (1 ml ≙ 10 μg $NaNO_2$) wie oben beschrieben. — *Reagenslösung.* Man löst 0,4 g p-Nitranilin und 0,7 g α-Naphthylamin in 100 ml Methanol. 8 ml dieser im Dunkeln längere Zeit haltbaren Lösung werden zum Gebrauch mit 50 ml 10 n Salzsäure versetzt und mit Methanol auf 1 Liter aufgefüllt. H. R. Petri

Zur quantitativen polarographischen Bestimmung von Kupfer in Tomatenmark geben H. W. Ardelt, K. Rauscher und P. H. Opel[1] als *Arbeitsvorschrift* an: 10 g Tomatenmark werden mit 10 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd vermischt, durch tropfenweise Zugabe von 7—10 ml konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, bis zur Schwarzfärbung auf dem Bunsenbrenner nacherhitzt (z. B. im Kjeldahl-Kolben) und durch weitere tropfenweise Zugabe von Perhydrol vollständig oxydiert. Nach Abrauchen der Schwefelsäure (nicht ganz bis zur Trockne) wird mit Wasser aufgenommen. Mit 10 m Ammoniak und 2 Tropfen Bromphenolblau (50 mg in 100 ml 95%igem Äthanol) als Indicator wird neutralisiert; es werden ferner 2 ml 10 m Äthylendiaminlösung, 2 ml 10 m Ammoniak und soviel 5 m Ammoniumsulfatlösung zugesetzt, daß die Lösung bei Auffüllen auf 100 ml 0,5 m ist an Ammoniumsulfat. Nach Absetzen des Niederschlags oder nach dem Filtrieren werden 10 ml Lösung mit Stickstoff entlüftet und gegen die Bodenanode oder gegen eine gesättigte Kalomelelektrode polarographiert. Die Auswertung der Höhe der einzigen Stufe bei —0,525 V erfolgt durch Vergleich mit einem zweiten Polarogramm nach Zugabe von 1 ml Eichlösung aus 12,020 g Äthylendiamin, 3,406 g Ammoniak, 66,075 g Ammoniumsulfat und 25 mg Kupfer (als Sulfat) im Liter und nach abermaligem Entlüften. Die sonstigen in der Regel im Tomatenmark enthaltenen anorganischen Depolarisatoren stören die Analyse nicht. 0,5 μg je Milliliter werden noch quantitativ erfaßt. Der mittlere Fehler liegt bei $\pm$ 4,7% für die Einzelbestimmung bzw. bei $\pm$ 1,4% für den Mittelwert, der in guter Übereinstimmung zu colorimetrischen Vergleichsmessungen gefunden wird. Die Analyse ist in 50 min ausführbar. K. Cruse

Eine zuverlässige und reproduzierbare Methode zur Bestimmung des Schärfegrades von Cayenne-Pfeffer, die ggf. auch zur Entdeckung einer *Verunreinigung des Oleoresins des schwarzen Pfeffers durch das des Cayenne-Pfeffers* verwendet werden kann, haben J. I. Suzuki, F. Tausig und R. E. Morse[2] entwickelt. Die Methode beruht auf der chromatographischen Isolierung und Reinigung des Capsaicins und dessen anschließender spektrophotometrischer Bestimmung aus methanolischer Lösung. — *Arbeitsvorschrift.* In ein Rohr von 1,75 cm ⌀, das unten mit einem Glaswattebausch verschlossen ist, werden nacheinander möglichst sorgfältig eingefüllt: 12 g basisches Aluminiumoxyd (Merck 71707), suspendiert in 1% Methanol enthaltendem Äthylacetat (im weiteren als Lösungsmittel bezeichnet), danach im gleichen Lösungsmittel 2 g säurevorbehandeltes Aluminiumoxyd (Merck 71695), dann ebenfalls mit Äthylacetat/Methanol 2 g einer Mischung gleicher Teile der Kohle Norit A (säurebehandelt) und Hyflo supercel am besten seitlich, um die Aluminiumoxydschicht möglichst wenig zu beeinträchtigen. Zuletzt wird mit einer sorgfältig ausgeschnittenen mitteldicken Filtrierpapierscheibe bedeckt und auf diese werden 2 g getrocknetes Natriumsulfat geschichtet. Dabei muß immer unter Lösungsmittel gearbeitet werden, damit die Säule nicht austrocknet. Die fertige Säule wird zur Reinigung mit etwas Lösungsmittel durchgespült, bis sich keine Absorption bei 280 mμ mehr feststellen läßt. — *Zur Untersuchung von Oleoresin aus rotem Pfeffer* werden 200 mg Capsicum-Oleoresin mit etwa 50 ml Lösungsmittel auf die Säule gebracht. Zur Auswaschung störender Substanzen wird mit weiteren

[1] Pharmazie **12**, 88—91 (1957). Inst. Ernährungsforsch., Potsdam-Rehbrücke.
[2] Food Technol. **11**, 100—104 (1957). Wm. J. Stange Co., Chicago, Ill. (USA).

250 ml Lösungsmittel entwickelt, wobei dieses die Säule am Schluß gerade noch bedecken muß. Das Capsaicin wird dann mit absolutem Methanol eluiert und das Eluat in einem 300 ml-Meßkolben aufgefangen. In einem aliquoten Teil des Eluats wird die Extinktion bei 280 mμ gemessen und der Capsaicingehalt einer mit reinem Capsaicin hergestellten Eichkurve entnommen. — *Zur Bestimmung im gemahlenen roten Cayenne-Pfeffer* wird 1 g Probe (20 mesh) in 50 ml Lösungsmittel suspendiert und $1^1/_2$ Std am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Lösungsmittel auf 100 ml aufgefüllt, 50 ml der überstehenden Flüssigkeit werden auf die Säule übergeführt und wie oben weiterbehandelt. H. R. Petri

Zum Nachweis von Dulcin in Lebensmitteln wird von J. Deshusses und P. Desbaumes[1] ein papierchromatographisches Verfahren vorgeschlagen, bei dem der Süßstoff aus der mit Carrez-Reagens behandelten Lösung — bei festen Lebensmitteln nach Extraktion oder Lösen in Wasser — durch Extraktion mit Äthylacetat abgetrennt, nach Entfernung des Lösungsmittels und der Verunreinigungen in Alkohol gelöst und chromatographiert wird. — *Bei Wein und anderen alkoholischen Getränken* engt man 25—50 ml auf dem Wasserbad zur Hälfte ein und füllt nach dem Abkühlen wieder auf das ursprüngliche Volumen auf. Nach dem Fällen mit Carrez-Reagens (3 ml Carrez I + 3 ml Carrez II) wird das vom Niederschlag durch Zentrifugieren und Dekantieren befreite Serum mit n NaOH alkalisiert und 2 mal mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Die gesammelten Auszüge trocknet man über wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Den Rückstand löst man in 15 ml warmem Wasser auf und gibt nach dem Abkühlen 1 kleine Messerspitze Kohle zu, um zu filtrieren. Aus der Lösung wird der Süßstoff erneut mit Äthylacetat extrahiert, die Lösung wie beschrieben getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels anfallende Rückstand in 0,2 ml 96%igem Alkohol gelöst. — *Bei alkoholfreien Getränken* (Fruchtsäften, Limonaden) geht man ebenfalls von 25—50 ml aus und vertreibt die Kohlensäure durch Erhitzen auf dem Wasserbad, ehe man die Fällung nach Carrez vornimmt. — *Bei Marmeladen und Konfitüren* werden 25 g mit 100 ml Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbad extrahiert (Umrühren!). Nach dem Abkühlen wird nach Carrez gefällt. — *Bei Stoffen, die zur Herstellung von Eis und Cremes* dienen, löst man 10 g in 50 ml Wasser unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad. — *Bei Eis* löst man 50 g in 50 ml Wasser, bei *Cremes und Joghurt* 50 g in 100 ml Wasser, bei *Fleischwaren und Schokolade* 25 g in 150 ml Wasser. — *Zur Chromatographie* wird Whatman-Papier No. 1 benutzt. Als *Lösungsmittel* dient Ammoniak, mit 2% Methylisobutylketon gesättigt. Man benutzt das aufsteigende Verfahren, mit der Laufzeit von $2^1/_2$—3 Std. Als Entwickler dient 1%ige p-Dimethylaminobenzaldehydlösung in 1 n Salzsäure (R_f-Wert = 0,72 ± 0,02). Die Methode gestattet noch 4—5 mg/l Dulcin in Getränken und in Lebensmitteln nachzuweisen. J. Koch

Ein mikrobiologisches Verfahren zum unspezifischen Nachweis von Konservierungsmitteln in Marmelade, das auf der Bestimmung der CO_2-Produktion durch Saccharomyces rouxii Boutroux, einem osmophilen Hefestamm, mittels einer sehr einfachen Apparatur beruht und den Nachweis kleiner Mengen von Konservierungsmitteln ermöglicht, wird von M. J. Bernaerts[2] angegeben. Während bei der von D. A. A. Mossel[3] angegebenen Methode, die sich gewöhnlicher Bäckerhefe bedient, eine Verdünnung der Marmelade vorgenommen werden muß, wobei auch

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 264—269 (1956). Lab. canton. chim. Genéve (Schweiz).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 405—412 (1956). Min.Aff. Econom. Brüssel (Belgien).

[3] Rev. Fermentat. Ind. aliment. **9**, 148 (1954).

die konservierenden Stoffe verdünnt werden, wird bei dem vorliegenden Verfahren darauf geachtet, möglichst wenige Änderungen an der Zusammensetzung des Nahrungsmittels vorzunehmen und in Saccharomyces rouxii einen Prüforganismus zu verwenden, der zur typischen für den Verderb des Nahrungsmittels in Betracht kommenden Flora gehört. Es handelt sich um ein konventionelles Verfahren, bei dem zur Erreichung einer verhältnismäßig konstanten CO_2-Entwicklung bei unkonservierten Marmeladen die vorgeschriebenen Werte hinsichtlich Trockensubstanz (osmotischem Druck), p_H-Wert, Temperatur und Keimzahl eingehalten werden müssen. Bei Marmeladen ohne konservierende Zusätze werden folgende Mindestwerte erreicht: nach 24 Std mindestens 5 ml, nach 40 Std mindestens 10 ml, nach 48 Std mindestens 15 ml CO_2. Bei völliger Hemmung der Gasentwicklung kann mit Sicherheit auf die Anwesenheit natürlicher oder zugesetzter Hemmstoffe geschlossen werden. Eine Gasbildung, die weniger als 50% der angegebenen Mindestwerte erreicht, aber noch nicht Null ist, weist auf eine geringe Menge von Konservierungsmitteln hin. Fehlresultate, die nur sehr selten vorkommen, können durch natürliche Inhibitoren, wie Benzoesäure in Blaubeeren, bedingt sein. Ebenso können außerordentlich lang gekochte Marmeladen infolge des Vorhandenseins von Furfurol und Oxymethylfurfurol zu zweifelhaften Resultaten führen. Die noch mit Sicherheit erfaßbaren Grenzkonzentrationen der verschiedenen für Marmelade in Betracht kommenden Konservierungsmittel (Benzoesäure, Salicylsäure, Monobromessigsäure, Monobromäthylacetat, Monojodessigsäure, Natriumsalz der Dehydracetsäure und handelsübliche organische Brom- und Quecksilberpräparate) können aus einer Tabelle entnommen werden. — *Arbeitsvorschrift.* In einem kleinen Becherglas (Höhe 40 mm, ⌀ 30 mm) werden 10 g, u. U. von ganzen Früchten und harten Stücken befreite Marmelade abgewogen und auf einen Trockensubstanzgehalt von 65% eingestellt, wobei der erforderliche Wasserzusatz aus dem Refraktometerwert bestimmt wird. Bei niedrigeren Konzentrationen wird die Marmelade unverändert verwendet. Der p_H-Wert muß zwischen 3 und 4 liegen, was meist der Fall ist; er wird nötigenfalls auf diesen Wert eingestellt. Die Marmelade wird dann mit 0,1 ml einer Suspension junger Hefezellen (Keimzahl $5 \cdot 10^9$ je ml) beimpft, sorgfältig durchgemischt und das Gefäß mit einem Gummistopfen mit aufgesetztem zweifachem U-Bogen (⌀ 5 mm) verschlossen, dessen Ende in einer gesättigten Natriumchloridlösung unter einem umgedrehten, bei Beginn des Versuchs ganz gefüllten und bei 10 ml markierten Reagensgläschen (20 ml) mündet. Der Versuchsansatz wird bei 25° C im Brutschrank aufgestellt und die Gasentwicklung in bestimmten Zeitabständen beobachtet. — Zur Herstellung der Hefesuspension werden die auf gärendem Sirup vorkommenden Hefezellen nach 48 Std Bebrütung in Roux-Flaschen auf Würzagar (Difco) geerntet, von der Agar-Oberfläche abgespült, durch einen sterilen Wattebausch gegossen und zweimal durch Zentrifugieren (3000 U/min) mit einer physiologischen Kochsalzlösung gewaschen. Die feuchte Paste wird gewogen und mit der doppelten Menge physiolog. Kochsalzlösung versetzt. 0,1 ml der Suspension enthalten dann $500 \cdot 10^6 \pm 25 \cdot 10^6$ Hefezellen. Die überlicherweise eintretenden Schwankungen haben auf die Größe der CO_2-Bildung keinen Einfluß. H. R. Petri

Über die Schalenbestimmung im Kakao berichtet G. Josephy[1] in Fortsetzung früherer[2] Untersuchungen über Erfahrungen mit dem Phasenkontrastmikroskop, mit dessen Hilfe viel bessere, durch verschiedene Analytiker reproduzierbare Resultate als bei Verwendung des Polarisationsmikroskops gewonnen werden können.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) 47, 278—287 (1956). Kantonales Lab. Zürich.

[2] Josephy, G.: Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) 44, 264 (1953).

Gegenüber der früheren Schalenbestimmungsmethode nach WAGENAAR[1] werden vor allem in der Vorbereitung der Proben verschiedene Abänderungen vorgenommen, wobei besonders auf nicht der Norm entsprechende Spezialfälle eingegangen wird. So werden bei der Entzuckerung von Schokoladen größere Wasser- und Alkoholmengen (je 2×30—40 ml) verwendet. Für die Auszählung wird das Tröpfchen direkt auf dem Objektträger ausgewogen, was speziell bei stärkeren Verdünnungen günstiger und mittels der Mettler-Waage ohne Gewichtsveränderung möglich ist. Da der zur Auszählung kommende Schalengehalt 10% nicht übersteigen sollte, wird bei Proben mit abnormal hohen Schalengehalten eine stärkere Verdünnung vorgenommen, wobei bei einer Verdünnung auf z. B. 50 g zur Aufrechterhaltung des normalen Verhältnisses von Glycerin: wasserhaltigem Rückstand noch 8—10 ml Wasser zugefügt werden. Bei größerer Verdünnung muß vor jeder Entnahme des Tröpfchens eine gute Mischung erfolgen, damit man eine homogene Probe erhält. Besser ist es, den Glasstab einzutauchen, einen Teil abfließen zu lassen und einen kleinen Tropfen auf den Objektträger zu bringen. Bei Vorhandensein größerer Partikel wird die Probe durch Gaze 14 (Maschenweite 100 μ oder 55 Fäden/cm) gesiebt. Die im Sieb zurückbleibenden Teilchen werden gewogen und dieser Anteil zu den nach WAGENAAR ausgezählten Schalen und Keimen gerechnet. Ebenso werden inhomogene Proben ausgesiebt, jedoch wird der Rückstand hier im Metall- oder Achatmörser fein verrieben, wieder gesiebt und dies so lange wiederholt, bis alles das Sieb passiert hat. Die Mikroskopie wird bei 80facher Vergrößerung unter Verwendung eines Okular-Netzmikrometers vorgenommen, dessen Größe genau ausgemessen wird. Als Berechnungsbasis dient die Fläche eines kleinen Quadrats von 0,006 mm². Das Tropfengewicht beträgt je nach Schalengehalt 10—40 mg. Die Auszählung erfolgt reihenweise den kurzen Reihen des Frostschen Deckgläschens folgend. Die Größe der Schalenkomplexe wird durch Vergleich mit dem Quadranten des Okular-Netzmikrometers geschätzt, wodurch eine aus dem normalen Rahmen fallende Zahl nachkontrolliert werden kann. Durch Addition der Anzahl der gefundenen Quadrätchen und Multiplikation mit 0,006 wird die von Schalensteinzellen bedeckte Fläche erhalten, die dann auf Prozent Schalen umgerechnet werden kann. Trotz der schwierigen Schätzbarkeit großer Komplexe konnte z. B. bei einer inhomogenen Probe von zwei verschiedenen Analytikern im ersten Präparat ein Schalengehalt von 7,8 und 8,4, im zweiten von 7,5 und 7,2 ermittelt werden. An Beispielen von Proben ganz verschiedener Schalengehalte wird die Fehlerbreite der einzelnen Auszählungen gezeigt. An Hand einiger Mikrophotographien wird weiter die Mikroskopie der Keime besprochen, die sehr wenig charakteristische, keineswegs quantitativ auswertbare Gewebe enthalten und selbst qualitativ nur durch die dünnwandigen Zellkomplexe mit parallel verlaufenden Wänden nachweisbar sind. Werden beim Auszählen verschiedener Präparate immer wieder solche dünnwandigen Gewebeteile festgestellt, so besteht Verdacht auf das Vorhandensein von Keimlingen, der bei der Bewertung des Schalen- und Keimgehalts berücksichtigt werden sollte. H. R. PETRI

Untersuchungen zur spektrophotometrischen Analyse von Vitamin B_1 hat W. LHOEST[2] angestellt. Die Aufnahme der Absorptionsspektren bei verschiedenen p_H-Werten unterhalb p_H 7 ergab, daß zwei isosbestische Punkte (bei denen die Extinktionen unabhängig vom p_H-Wert sind) existieren, nämlich bei 2363 Å und 2739 Å mit $E_{1\,cm}^{1\%}$ von 320 bzw. 236. Oberhalb p_H 7 schneiden sich die Absorptions-

[1] WAGENAAR, M.: Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Auflage, S. 242; Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 57, 525 (1929); vgl. diese Z. 81, 261 (1930).

[2] J. Pharmac. Belgique, N. S., 11, 495—531 (1956). Continental Pharma, S. A., Momalle (Liège), Belgien.

kurven nicht mehr in so bemerkenswerter Weise, sondern hier nimmt die Absorption allgemein mit dem p_H-Wert zu. Bei niederen p_H-Werten verändern sich die Absorptionskurven nicht mit der Zeit (Stehenlassen bei 0° C im Dunkeln) innerhalb der beobachteten Zeiträume (168 Std). Bei p_H 6,17 entfernt sich die Absorption nach 72 Std etwas von der ursprünglichen Kurve. Bei p_H 7,9 wird bereits nach 3 Std eine Abnahme der Extinktion beim zweiten Absorptionsmaximum zwischen 260 und 280 mμ beobachtet. Die zeitlichen Veränderungen nehmen bei noch höheren p_H-Werten immer mehr zu. Während die bei p_H 6,00 und 0° C 192 Std lang aufbewahrte Lösung von Vitamin B_1 nach Einstellen auf den p_H-Wert 1,93 wieder das für diesen p_H-Wert typische Spektrum liefert, ist bei Lösungen vom p_H 10,55 und 12,00 keine Reversibilität der Spektren nach Ansäuern auf p_H 1,9 mehr zu beobachten, was auf tiefergreifende Veränderungen im Molekül schließen läßt. Aus der Tatsache, daß im sauren Bereich zwei isosbestische Punkte existieren, ergibt sich die Möglichkeit zur spektrophotometrischen Bestimmung. Man arbeitet dabei in etwa 0,1 n Salzsäure bei einer Konzentration von etwa 20 μg/ml. In diesem Bereich ist das Beersche Gesetz erfüllt. Im Falle einer störenden Untergrundabsorption kann man diese eliminieren, wenn man die Differenz der Extinktionen bei den isosbestischen Punkten heranzieht: $[E_{2363\text{Å}} - E_{2739\text{Å}}]\ ^{1\%}_{1\,cm} = 84$, vorausgesetzt, daß die störende Absorption nicht auch vom p_H-Wert abhängig ist. Um diese Möglichkeit zu prüfen, bestimmt man die Extinktionen bei den isosbestischen Punkten, und zwar bei zwei verschiedenen p_H-Werten, z. B. bei p_H 2 und 5. Treten Unterschiede auf, so sind sie auf störende Absorption zurückzuführen. In diesem Falle ist eine spektrophotometrische Bestimmung nicht durchführbar. Im Falle der Unabhängigkeit der störenden Absorption vom p_H-Wert ist auch eine Messung zwischen den isosbestischen Punkten möglich. Hierfür ist das Beispiel einer Messung bei 2490 Å beschrieben und für diese Wellenlänge eine Tabelle der Werte für $E\ ^{1\%}_{1\,cm}$ in Abhängigkeit vom p_H-Wert angegeben. Die Berechnung erfolgt auf der Grundlage: $E\ ^{1\%}_{1\,cm} = [E_{pH_x} - E'_{pH_{x'}}]\ ^{1\%}_{1\,cm}$, wo x und x' die gewählten p_H-Werte sind. Die Werte für $[E_{pH_x}]\ ^{1\%}_{1\,cm}$ und $[E'_{pH_{x'}}]\ ^{1\%}_{1\,cm}$ können aus der Tabelle entnommen werden. Es wird empfohlen, bei den p_H-Werten 3 und 5,5 zu messen, da in diesen Bereichen auch bei der hier gewählten Wellenlänge die Extinktion sich nur wenig mit dem p_H-Wert ändert. L. Alker

Eine verbesserte mikrobiologische Methode zur Bestimmung von Panthothensäure mit Lactobacillus casei teilt M. F. Clarke[1] mit. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von E. C. Roberts und E. E. Snell[2], die darin besteht, daß der Glucosegehalt der Nährlösung von 2 auf 3% erhöht wird und mehr Mikroorganismen übergeimpft werden. Dies erreicht man, wenn L. casei ATCC Nr. 7469 in obiger Nährlösung + 40 mg unbehandelter „Bacto"-Hefeextrakt wie bei der Riboflavinbestimmung[3] gezüchtet wird. In ausführlich beschriebenen Versuchen werden diese optimalen Bedingungen ermittelt, unter denen 0,125—0,25 μg Calciumpantothenat mit einer Genauigkeit von 98—102% bestimmt werden können. Die Fehlermöglichkeiten und die einschlägige Literatur werden eingehend diskutiert. E. Müller, Würzburg

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasseruntersuchung. *Zur polarographischen Untersuchung von Trink- und Gebrauchswässern,* insbesondere zur Bestimmung der Härte und des Alkaligehalts ver-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 135—139 (1957). Woman's Med. Coll. Pennsylvania, Pa.
[2] J. biol. Chemistry **163**, 499 (1946).
[3] Clarke, M. F.: Analyt. Chemistry **25**, 1247 (1953).

wenden J. Proszt und K. Györbiró[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2] die in Abb. 1 wiedergegebene strömende Quecksilberelektrode, die in ihrer Konstruktion auch für quantitative Messungen verwendbar ist, da die Anordnung des Quecksilberstrahls und die Oberfläche des als Anode dienenden ausgeströmten Quecksilbers reproduzierbar konstant gehalten werden. Mit dieser Elektrode werden in 0,4—0,8 m Tetramethylammoniumchloridlösung bei p_H-Werten zwischen 5,4 und 6,8 ausgezeichnet auswertbare Mg^{2+}-Polarogramme erhalten, mit einer Stufe, deren Höhe in $5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m Magnesiumlösungen der Konzentration direkt proportional ist. Das gleiche trifft für $2 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Calciumlösungen zu, die sogar von p_H 4,8 bis zu p_H 9,4 einwandfreie Stufen liefern. Auch Kalium und Natrium sind nach dieser Methode bestimmbar, allerdings nur gemeinsam. Die Halbstufenpotentiale liegen für Na bei — 2,23 V, für K bei — 2,22 V, für Ca bei — 2,46 V und für Mg bei — 2,64 V gegen die Hg-Anode. Da die Stufenhöhen einander auf 2% genau äquivalent sind, kann die Methode vorzüglich zur Bestimmung der Gesamthärte von Wässern verwendet werden. Ein Vergleich mit komplexometrischen Bestimmungen an verschiedenen Wässern bestätigt dies vollauf. K. Cruse

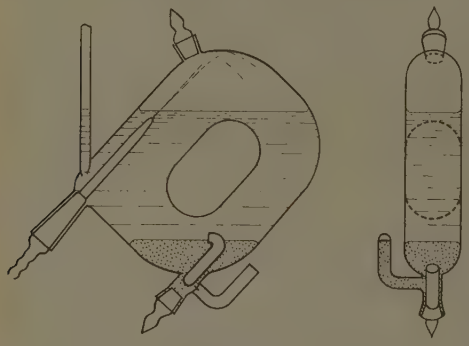


Abb. 1. Strömende Quecksilberelektrode nach Proszt und Györbiró

Thalliumbestimmung in Silicaten. Nach Untersuchungen von V. I. Kuznecov und G. V. Mjasojedova[3] werden beim Schmelzen der Silicate mit $KNaCO_3$ infolge Flüchtigkeit der Tl-Salze große Thalliumverluste beobachtet, die 97—100% des Thalliumgehaltes erreichen können. Der Nachweis erfolgte nach Zusatz des radioaktiven Isotops ^{204}Tl radiometrisch. Zusätze von je 0,5 g $CaCO_3$, $BaSO_4$, SiO_2, WO_3, MoO_3 oder Nb_2O_5 vermindern diese Verluste nur unerheblich, selbst SiO_2 und $CaCO_3$ senken sie von 99—100 nur auf 70%. Demgegenüber entstehen beim Aufschließen der Silicate mit Flußsäure und Schwefelsäure oder Salzsäure keine Tl-Verluste, offenbar infolge der bedeutend geringeren Erhitzung. A. v. Wilpert

4. Analyse von biologischem Material

Literatur. W. Schönherr, *Leitfaden der Milchuntersuchung für Tierärzte und Studierende der Veterinärmedizin.* XVI, 250 Seiten mit 65 schwarzen und 20 farbigen Abbildungen. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1956. Preis Ganzleinen 19,— DM.

Das vorliegende Buch umfaßt den gesamten Fragenkomplex der Milchuntersuchung, wobei besonders ausführlich auf die Diagnostik pathogener und saprophy-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 585—591 (1956). Techn. Univ. Budapest.

[2] Györbiró, K., L. Poós und J. Proszt: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 102 (1956); vgl. diese Z. **154**, 353 (1957).

[3] Ž. prikl. Chim. **29**, 1875—1876 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

tischer Mikroorganismen und die durch sie verursachten Tierkrankheiten (wie z. B. Tbc, Brucellose, Eutererkrankungen) eingegangen wird. Neben der Charakterisierung durch serologische Verfahren werden zahlreiche, auch neuere Rezepte für Medien bei der bakteriologischen Untersuchung angegeben. Die chemisch-physikalischen Untersuchungsverfahren beschränken sich auf die Bestimmung des Fettgehaltes und des spezifischen Gewichtes sowie den Nachweis von Konservierungsmitteln und auf die Differenzierung verschiedener Milchsorten. Mit Hilfe von in den Text eingestreuten Literaturangaben beurteilt Verf. das Aufgeführte kritisch. Hervorzuheben sind die guten, teils farbigen Abbildungen, die dem im Buchtitel genannten Leserkreise das Geschriebene vorzüglich ergänzen. Das Buch schließt ab mit einem längeren Kapitel (etwa 60 Seiten) über gesetzliche Bestimmungen auf dem Milchgebiete. R. Ritter

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Blutalkohols empfiehlt E. Kohn-Abrest[1]. Die Methode beruht darauf, daß Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Kaliumdichromat reduzierend wirkt. Bei einem Alkoholüberschuß entsteht eine grünblaue Färbung [Chrom(III)-lösung], bei einem Überschuß an Dichromat in der Reaktionsmischung bleibt die Lösung grüngelb. — *Arbeitsweise.* Man verdünnt 10 ml Blut mit 40 ml dest. Wasser, gibt 25 ml einer gesättigten, abgekühlten wäßrigen Pikrinsäurelösung (10 g in 300 ml kochendem Wasser gelöst) zu und destilliert in der Vigreux-Apparatur 40 ml ab. Das Destillat wird auf 8 Röhrchen (= 8×5 ml) verteilt. Man gibt nun in das 1. Röhrchen 0,1, in das 2. 0,2 usw. bis 0,8 ml einer $K_2Cr_2O_7$-Lösung (19 g im Liter) und in jedes 6 ml 66grädige Schwefelsäure, schüttelt und sucht das Röhrchen aus, bei dem gerade die grünblaue Färbung aufgetreten ist. Sofern das Röhrchen 8 grün-blau gefärbt ist, gibt man Dichromatlösung bis zur grüngelben Färbung zu, um den ungefähren Alkoholgehalt zu erkennen und setzt die Reaktion entsprechend dem gefundenen Alkoholgehalt erneut an (0,1 ml $K_2Cr_2O_7 \cong$ 0,005 ml Äthyl- oder 0,00025 ml Methylalkohol). J. Koch

Über Versuche zur papierchromatographischen Differenzierung von Schlafmitteln im Harn berichtet W. Mohrschulz[2]. Die R_f-Werte der im Harn erscheinenden Substanzen nach Verabreichung von 20 Schlafmitteln (nicht Barbitursäurederivaten) werden ermittelt. Zum Vergleich diente Normalharn. — *Ausführung.* Der angesäuerte Harn wird mit Chloroform ausgeschüttelt, der Extrakt mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässert, eingedampft, in absolutem Alkohol aufgenommen, mit Kohle entfärbt und auf Schl. & Sch. 2043 b aufgetragen. Das aufsteigende Verfahren mit Isopropylalkohol/Chloroform/25%iger Ammoniaklösung (45 : 45 : 10) kommt zur Anwendung, Laufzeit 12 Std. Das Sichtbarmachen erfolgt durch Einlegen in 1%ige Quecksilber(I)-nitratlösung und anschließendes Waschen mit Wasser. Die gefundenen R_f-Werte, einschließlich Streuung, sind in einer Tabelle und mehreren Schaubildern zusammengestellt. Soweit es sich nicht um die verabreichte Substanz selbst handelt, sind die meist zusätzlich erscheinenden Flecken (Stoffwechselprodukte der Pharmaca) nicht identifiziert. Die Resultate sind zur Erkennung von Schlafmitteln nicht immer eindeutig. E. Müller, Würzburg

Aminosäuren. *Phenylthiohydantoine (PTH) von Aminosäuren* können, wie P. Edman und J. Sjöquist[3] in Fortsetzung einer früheren Arbeit[4] zeigen, papierchromato-

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 502—506 (1956). Lab. Rech. Toxicol. Kohn-Abrest, Brunoy (Frankreich).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289/61**, 508—521 (1956). Städt. Krankenhaus München rechts der Isar.

[3] Acta chem. scand. **10**, 1507—1509 (1956). Univ. Lund (Schweden).

[4] Sjöquist, J.: Acta chem. scand. **7**, 447 (1953); vgl. diese Z. **143**, 40 (1954).

graphisch (P.C.) aufgetrennt und halbquantitativ bestimmt werden, so daß auf diesem Wege eine Aminosäureanalyse eines Proteinhydrolysats möglich ist. Die Auftrennung wird auf einem Papier durchgeführt, das mit einer fluorescierenden Schicht von Cadmiumborat und einem Film von Polyäthylen überzogen wurde. Da die PTH-Derivate die Fluorescenz absorbieren, erscheinen sie nach Entwicklung des P.C. als dunkle Flecken auf fluorescierendem Hintergrund. Zur weiteren Charakterisierung kann die Jod-Azid-Raktion herangezogen werden. Eine halbquantitative Bestimmung der einzelnen Flecken ist nach Elution mit Äthanol durch Messung der Absorption bei 270 mμ möglich. Die qualitative Nachweisgrenze liegt bei 1 μg, zur halbquantitativen Bestimmung sind 5—10 μg nötig. Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm$ 10%; allerdings schwankt die Erfassung der einzelnen Aminosäuren zwischen 75 und 105%. — *Herstellung des fluorescierenden Papiers.* Ein Papierbogen wird mit einer Suspension von Cadmiumborat in Aceton-Amylacetat (2:1) mehrmals besprüht und getrocknet, bis ein gleichmäßiger Belag erreicht ist. Hierauf fixiert man den Belag durch Besprühen mit einer heißen Lösung von Polyäthylen in Hexan. *Auftrennung der Aminosäuren.* Die Aminosäuren werden nach der Vorschrift von P. Edman und K. Lauber[1] in ihre PTH-Derivate übergeführt und in Äthylenchlorid gelöst, wobei 1 ml Lösung 0,5—1,5 mg PTH enthalten soll. PTH-Arginin und PTH-Histidin werden, da sie sich in Äthylenchlorid schlecht lösen, in Hexanol gelöst. Zur P.C. dieser Lösung können folgende Lösungsmittel verwendet werden: 1. o-Xylen als mobile Phase (m.P.) und Formamid als stationäre Phase (s.P.); 2. Wassergesättigtes Butylacetat + 3% Propionsäure (m.P.) und Formamid (s.P.); 3. n-Heptan-Äthylenchlorid-75%ige Ameisensäure (1:2:2): obere Schicht als m. P., untere Schicht als s. P. Nach Entwickeln und Trocknen des P.C. bei 90° C werden die einzelnen Flecken im UV-Licht lokalisiert (R_f-Werte im Original). *Halbquantitative Bestimmung.* Hierzu schneidet man die einzelnen Flecken aus, eluiert sie 2 Std mit je 1,5 ml Äthanol und mißt die Extinktion der alkohol. Extrakte bei 269 mμ. In analoger Weise wird der Leerwert des Papiers und der Reagentien bestimmt. G. Kainz

Eine quantitative Bestimmungsmethode von Phenylalanin neben anderen Aminosäuren auf dem Papierchromatogramm entwickeln A. E. Pasieka und J. F. Morgan[2]. Die mit Hydrogencarbonat behandelten Ninhydrinflecke der übrigen Aminosäuren können mit Wasser herausgewaschen werden, während der Phenylalaninfleck dabei beständig bleibt[3]. — *Ausführung.* Von dem zu untersuchenden biologischen Material bringt man z. B. 5 ml im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne, nimmt dann mit 0,2 ml Wasser auf und verwendet 10 μl-Anteile zur Chromatographie auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 597 oder Whatman-Papier Nr. 1. Als Lösungsmittelsystem dient n-Butanol/Eisessig/Wasser oder n-Butanol/Äthanol/Wasser. Um eine gute Trennung zu erreichen, entwickelt man das Chromatogramm 2 mal in der gleichen Richtung absteigend mit demselben Lösungsmittel, zwischendurch wird getrocknet. Das fertige Chromatogramm wird 2—3 min bei 110° C getrocknet, dann mit 0,4%iger Ninhydrinlösung in wassergesättigtem n-Butanol oder in 95%igem Äthanol besprüht. Anschließend wird es bei Zimmertemperatur, dann 3 min bei 110° C getrocknet und in 1%ige Natriumhydrogencarbonatlösung getaucht. Phenylalanin erscheint als dunkelblauer beständiger Fleck, während die Purpurflecke der übrigen Aminosäuren mit der Zeit verblassen. Der Phenylalaninfleck wird in Strei-

[1] Acta chem. scand. **10**, 466 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1964—1966 (1956). Dep. Nat. Health Welf., Ottawa. (Canada).

[3] Siehe auch A. E. Pasieka und J. F. Morgan: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **19**, 366 (1956); vgl. diese Z. **155**, 440 (1957).

fen zerschnitten und im Reagensglas 2 mal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Dann wird mit 5 ml n-Butanol 10 min geschüttelt, wobei sich die Ninhydrinfärbung von Phenylalanin herauslöst. Die Absorption des Extraktes wird bei 600 mμ gegen reines n-Butanol gemessen. — Die Vergleichslösung für die Eichkurve wird entsprechend behandelt. — Die Intensität des Phenylalaninfleckes kann ferner mit dem Densitometer bestimmt werden. Hierzu wird das mit Ninhydrin und Hydrogencarbonat behandelte Chromatogramm so lange mit Wasser gewaschen, bis alle übrigen Aminosäuren entfernt sind. — Verff. bestimmten Phenylalanin in synthetischen Medien für Gewebekultur, im Hefeextrakt und in enzymatisch hydrolysiertem Casein. — Nur freies Phenylalanin ist nach Behandlung mit Ninhydrin und Hydrogencarbonat in Wasser unlöslich, dagegen sind seine Peptide und sonstigen Derivate löslich. Eva Neuhaus

Die papierchromatographische Bestimmung der Stoffwechselprodukte von Naphthalin in Rattenharn bestimmen E. Boyland und J. B. Solomon[1]. Die Harne können ohne chemische Vortrennung untersucht werden. Zur quantitativen Auswertung wird die Fleckengröße nach einem der Methode von R. L. Reid und M. Lederer[2] ähnlichen Verfahren bestimmt. Als Laufmittel verwenden die Verff. folgende Mischungen: (I) n-Butanol-Äthanol-Wasser (17:3:20), (absteigend, 16 Std, Whatman Nr. 1); (II) 0,1 n NH_3-Lösung (aufsteigend, 2 Std, Whatman Nr. 3 MM); (III) n-Butanol mit 2 n NH_3-Lösung gesättigt (absteigend, 16 Std, Whatman Nr. 1). Die Flecke werden entweder im UV-Licht (zum Teil vor, zum Teil nach Behandeln mit gasförmigem Ammoniak) oder nach Besprühen mit einer Mischung von 0,0005 m diazotierter p-Nitranilinlösung und Äthanol (1:4) sichtbar. Zu diesem Zweck hydrolisiert man vorher Naphthylsulfonsäuren bzw. Glucuronsäuren durch Besprühen des Chromatogramms mit konzentrierter Salzsäure/Äthanol (1:2) und Erwärmen bei 70° C. Mit p-Nitranilin erzeugte Azoverbindungen werden nach 10 min Trocknungszeit durch Besprühen mit 1 m Natriumcarbonatlösung in die entsprechenden Natriumsalze übergeführt.

Tabelle 1. *Farbreaktionen und R_f-Werte einiger Stoffwechselprodukte von Naphthalin*

Substanz	NH_3 + UV	Diazierte p-Nitranilin Azoverbindung		R_f-Werte im Lösungsmittel		
		sauer	alkalisch	I	II	III
1-Naphthol	lichtblau	orange	blau	0,96	0,60	0,95
2-Naphthol	dunkelblau	blaßgrün	orange	0,96	0,53	0,95
1,2-Dihydronaphthalin-1,2-diol	schwarz	orange*	blau*	0,86	0,85	0,85
1-Naphthylsulfonsäure . .	dunkelblau	orange*	blau*	0,69	0,95	0,51
1-Naphthylglucuronsäure .	dunkelblau	orange*	blau*	0,15	0,95	0,30
1-Naphthylmercaptansäure	rosa	—	—	0,55	0,95	0,37
1,2-Dihydro-1-naphthyl-glucuronsäure	schwarz (ohne NH_3)	—	—	0,22	0,95	0,23
1,2-Dihydro-2-oxy-1-naphthylglucuronsäure . . .	schwarz	orange*	blau*	0,08	0,95	0,20

* Anfärbungen nach Hydrolyse mit äthanolischer Salzsäure.

[1] Biochemic. J. **63**, 679—683 (1956). Chester Beatty Res. Inst. London SW. 3.
[2] Biochemic. J. **50**, 60 (1951).

Zur quantitativen Bestimmung trägt man 50—200 μl als Startfleck auf und mißt nach Entwickeln des Chromatogramms die Größe der Flecken planimetrisch. Durch etwa 20fache Vergrößerung mit Hilfe eines photographischen Vergrößerungsapparates läßt sich diese Messung auch mit weniger empfindlichen Planimetern sehr genau durchführen ($\pm$ 0,8% Fehler bei 4 cm^2 ursprünglicher Fleckengröße). Untersuchungen über den Einfluß der Größe des Startfleckes auf die Fleckengröße nach erfolgter chromatographischer Trennung zeigten, daß die Größenunterschiede der angewandten Startflecke, deren Durchmesser etwa 1,0 bis 1,3 cm beträgt, nur unbedeutende Fehler bedingen. Mit Hilfe von Vergleichsubstanzen werden für jede Verbindung Fleckengröße-Konzentrations-Eichkurven aufgenommen. Zur Auswertung verwendet man die annähernd linear verlaufenden Abschnitte der Eichkurve. Ausführliche Angaben zur quantitativen Auswertung wie Eichkurven, Fehler- und Nachweisgrenzen sowie zur Darstellung von Vergleichsubstanzen sind in der Originalarbeit zusammengestellt. Der mittlere Fehler beträgt je nach Art und Menge der vorliegenden Naphthalinverbindung 1—25%. K. Gassner

Porphobilinogen läßt sich nach T. Heikel[1] einfach papierelektrophoretisch nachweisen: Die zu untersuchende Urinprobe wird zunächst nach R. G. Westall[2] mit Quecksilber(II)-acetat gefällt, dann mit H_2S zersetzt, der H_2S-Überschuß wird mit Stickstoff vertrieben, es wird unter vermindertem Druck eingedampft und in Pufferlösung aufgenommen. 0,04 ml der Lösung, die 6 Vahlquist[3]-Einheiten je ml enthalten soll, werden dann auf 4 × 34 cm-Streifen (Munktell 20/150) bei 20° C mit 14—15 V/cm 1—2 Std elektrolysiert. Mit Ehrlich-Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd) wird identifiziert. Die Beweglichkeit des Porphobilinogens ist stark p_H-abhängig, es wandert bei $p_H < 4$ kathodisch, bei größeren p_H-Werten zur Anode. Empfohlen wird eine Glycin-HCl-NaCl-Lösung von p_H 3 und der Ionenstärke 0,05. (Elektroosmotische Wanderung wird durch Vergleich mit Glucose eliminiert.) Vergleichende Versuche in kontinuierlicher Elektrophorese ergeben, daß 100 $\pm$ 5% erfaßt werden. K. Cruse

Zur spektrophotometrischen Bestimmung der Dehydrogenase-Aktivität in grünen Suspensionen kann nach Je. S. Michailova und G. P. Brin[4] als Wasserstoffakzeptor nicht Methylenblau verwendet werden, da es dasselbe Absorptionsmaximum wie Chlorophyll bei 660 mμ aufweist. Die Verff. empfehlen die Anwendung von Thionin, dessen Entfärbung (Reduktion) in Thunbergröhren mit einem photoelektrischen Colorimeter gemessen wird. Das Redoxpotential des Thionins kommt dem des Methylenblaus (+ 0,05 V bei p_H 7) nahe (+ 0,62 V bei p_H 7). Untersucht werden die grünen Suspensionen aus Blättern, Sprößlingen und Samen von Bohnen, Weizen, Roggen und Zuckerrüben. A. v. Wilpert

---

Druckfehlerberichtigung

In dem Referat der Arbeit von J. Waldmann[5] über den *Nachweis von Zinn (II)* muß es in der 3. Zeile statt $K_4[Fe(CN)_6]$ heißen: $K_3[Fe(CN)_6]$ *[also Kaliumhexacyanoferrat (III)]*.

---

[1] Scand. J. clin. Laborat. Invest. 8, 172—173 (1956). Univ. Helsinki (Finnland).
[2] Nature (London) **170**, 614 (1952).
[3] Vahlquist, B.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **259**, 213 (1939).
[4] Biochimija **21**, 444—447 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss., Moskau.
[5] Vgl. diese Z. **157**, 362 (1957).